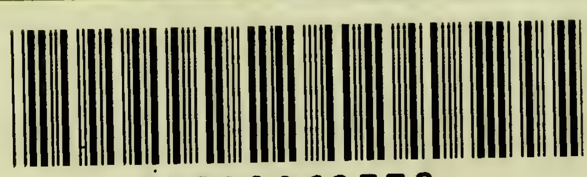


LAUTIER FILS

GRASSE

[illegible] – ESSENCES
[illegible] PARFUMS

[illegible]


22900363578

LAUTIER FILS
GRASSE

ÉTUDES

SUR

QUELQUES PROCÉDÉS & PRODUITS DE PARFUMERIE

publiées avec le concours de

M. E. THEULIER, Ingénieur Chimiste,

ET

M. J. RODIÉ
Chimiste diplômé et Licencié ès-Sciences de l'Université de Paris

Chefs du Laboratoire de la Maison LAUTIER FILS



GRASSE
IMPRIMERIE E. IMBERT & CIE
—
1905

ÉTUDE COMPARÉE DE DIFFÉRENTS PROCÉDÉS

employés en Parfumerie pour

L'EXTRACTION DU PARFUM DES FLEURS

Le traitement des fleurs pour en isoler la partie odorante et la mettre sous une forme durable et marchande, a été de tout temps un problème qui a tenté de nombreux chercheurs. Bien que les méthodes employées par les anciens nous soient très peu connues, les écrits qu'ils nous ont laissés nous permettent de dire que cet art ne leur était pas étranger. Il est très courant, dans les ouvrages grecs et romains, de trouver des passages où il est fait mention des huiles à la rose ; car il faut dire que le parfum préféré de ces deux peuples était celui de la rose, et que tous les ans, ils donnaient en son honneur de grandes fêtes. Pendant très longtemps également, les Perses détinrent le commerce de l'eau de rose. Mais, si l'on consulte les ouvrages publiés sur ces sujets, on arrive jusqu'à l'époque du Moyen Age, sans trouver de renseignements un peu précis. Les quelques rares publications qui parlent du parfum des fleurs le font d'une façon si obscure, qu'il est très difficile de démêler ce que l'auteur a bien voulu exprimer. Les procédés de distillation, appliqués non seulement aux fleurs, mais encore aux vins, pour en retirer l'*aqua vitæ*, furent un peu plus étudiés et, dès le XVI[e] siècle, les alchimistes arabes avaient inventé le serpentin pour faciliter la réfrigération du produit distillé, et ils avaient trouvé, pour le vin, une espèce d'appareil à distillation fractionnée.

En somme, jusqu'au moment où l'industrie des parfums de Grasse a pris naissance, on peut dire que pas

une méthode suivie n'avait été appliquée d'une façon bien comprise à l'extraction du parfum des fleurs, si ce n'est la distillation.

Depuis plusieurs années, à Grasse, on emploie concurremment plusieurs méthodes pour l'extraction du parfum des fleurs. Nous allons d'abord donner un exposé de ces procédés, puis nous verrons quelles sont les critiques qui s'attachent à chacun d'eux, et nous concluerons en déterminant quel est le meilleur, ou à quelles données une méthode parfaite devrait répondre.

Nous commencerons par décrire le procédé par *distillation* qui est le plus anciennement connu.

Les appareils employés dans ce procédé sont appelés alambics. Ils sont formés de trois parties bien distinctes : la cucurbite, le col de cygne et le réfrigérant. La cucurbite est destinée à recevoir les fleurs, le col de cygne conduit les vapeurs formées dans la première au réfrigérant, qui lui, les condense. Ces trois éléments de l'alambic ont reçu, suivant les besoins, diverses transformations : la cucurbite peut être construite de façon à recevoir directement les fleurs avec l'eau, afin que le tout soit distillé, ou bien les fleurs sont placées dans des paniers cylindriques qui viennent s'emboîter parfaitement dans la cucurbite et ce n'est que la vapeur d'eau qui traverse les fleurs, au lieu que celles-ci soient au contact direct de l'eau bouillante. Le col de cygne peut être plus ou moins élargi, suivant que l'on désire que le départ des vapeurs se fasse plus ou moins vite ; on peut lui donner aussi plus de développement afin d'opérer une partie de la condensation par l'air ambiant. Dans l'industrie, on s'est arrêté à deux sortes de réfrigérants pour la condensation des vapeurs : le serpentin et le réfrigérant tubulaire ; ce dernier est de beaucoup plus puissant que le premier, mais il présente le désavantage d'un nettoyage difficile. Le mode de chauffage, presque uniquement employé dans les usines, est la vapeur. Le chauffage à feu nu n'est plus guère usité que pour les appareils distillatoires ambulants qui vont distiller la lavande, le thym, etc.,

sur les lieux mêmes de production (fig. 1 et 2). La distillation à la vapeur peut s'opérer de deux façons : par chauffage indirect ou double fond, ou bien par chauffage direct ou barbotteur ; ce dernier comprend encore deux modes opératoires suivant que la vapeur arrive en contact des fleurs et de l'eau, ou bien suivant que la vapeur passe directement sur les fleurs sans l'intermédiaire de l'eau.

L'agent de distillation dont on se sert pour l'extraction du parfum des fleurs est l'eau, et l'appareil employé à Grasse est l'alambic à chauffage à double fond; la plupart des fleurs : rose, oranger, jasmin, etc., sont distillées non seulement dans le but de retirer la partie odorante, qui, dans ce cas, s'appelle huile essentielle, mais bien aussi pour en recueillir les eaux distillées qui sont très estimées et recherchées. L'emploi de la vapeur directe serait très mauvais par suite de la température élevée à laquelle la vapeur est introduite dans les fleurs, ce qui provoquerait une décomposition partielle des produits odorants; la température d'ébullition étant plus élevée et l'entraînement à la vapeur d'eau plus énergique, des produits secondaires étrangers au parfum distilleraient avec l'essence et rendraient le parfum du produit distillé désagréable.

Les dimensions des alambics sont très variables, leur contenance va depuis deux à trois cents kilogrammes d'eau jusqu'à quatre et cinq mille.

Voici comment on opère : on remplit la cucurbite de fleurs et d'eau de façon que les matières n'occupent pas plus des deux tiers de l'appareil et on amène l'eau à la température d'ébullition en faisant arriver la vapeur dans le double fond. Les cellules des fleurs qui renferment l'huile essentielle, sous l'influence de l'eau bouillante, se distendent, se ramollissent, se déchirent même et cette huile est mise en liberté ; les vapeurs qu'elle émet à la température où se produit l'ébullition sont entraînées avec la vapeur d'eau, elles se condensent dans le réfrigérant et l'eau de condensation, mélangée du produit odorant, est recueillie dans un essencier où, par

Fig. 1. — Appareils distillatoires ambulants chauffés à feu nu.



Fig. 2. — Poste de distillation de lavande dans les Alpes

suite de leur différence de densité, ils se séparent; l'essence, plus légère, monte à la partie supérieure, tandis que l'eau s'écoule d'une façon continue par un niveau inférieur. La distillation a donc eu pour effet de séparer mécaniquement les parties volatiles odorantes des fleurs des matières ligneuses et herbacées et l'habileté du distillateur réside justement dans ce point qu'il doit éviter

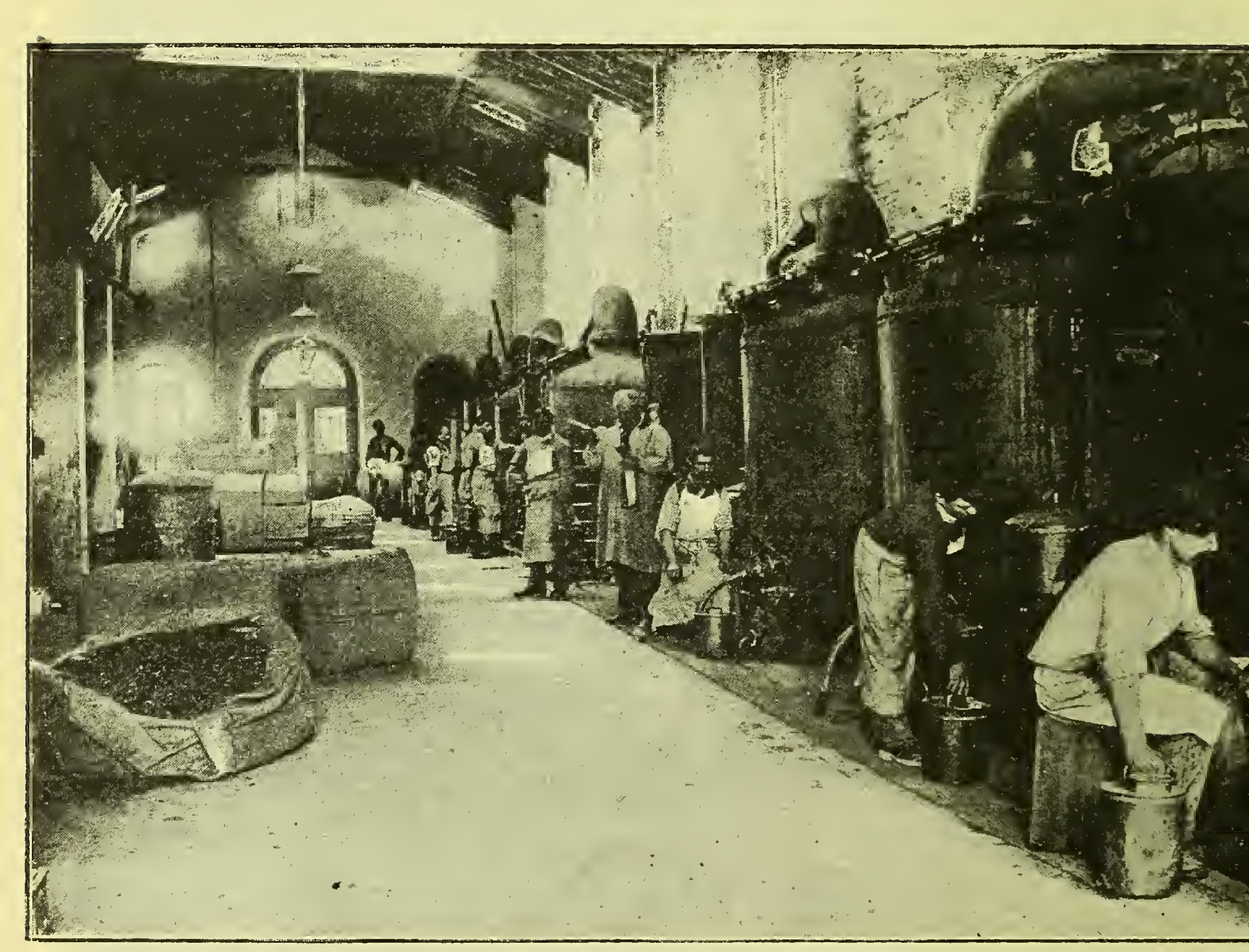


Fig. 3. — Appareils distillatoires pour l'extraction du parfum des fleurs

que l'essence recueillie soit souillée de produits étrangers provenant de la décomposition des constituants des fleurs, tels que les hydrates de carbone, les matières albumineuses, azotées, etc. Ces produits à odeur nauséabonde communiquent aux essences une odeur différente de celle de la fleur, qui les fait classer parmi les produits de qualité inférieure.

Un grand reproche que l'on peut faire au procédé par distillation, c'est de donner un produit qui ne rappelle que d'assez loin le parfum de la fleur ; de plus on ne peut pas l'employer pour toutes les fleurs. L'eau, par suite de son action sur les divers composants des essences (terpènes, alcools, aldéhydes, cétones, éthers, etc.), donne naissance à une essence qui diffère légèrement, comme composition, de celle contenue dans la fleur, avant son traitement ; en effet, les terpènes peuvent subir des transpositions moléculaires, les aldéhydes des polymérisations, les éthers des saponifications, ce qui fait que le produit résultant a perdu toute la suavité des fleurs fraîches. Cependant, on l'emploie sur une grande échelle, car il présente l'avantage de pouvoir traiter une grande quantité de fleurs rapidement et d'une façon peu coûteuse ; la main-d'œuvre est pour ainsi dire négligeable et la seule dépense nécessitée réside dans le chauffage.

Le deuxième procédé est celui par *macération.*

Voici en quoi il consiste : les fleurs sont plongées dans de la graisse fondue ; on les laisse le temps nécessaire pour que la graisse absorbe leur parfum et celle-ci, parfumée, est ensuite séparée des fleurs épuisées. Dans cette fabrication, le point important réside dans la préparation de la graisse. En effet, elle doit être sans odeur désagréable et se conserver très longtemps sans acquérir d'odeur de rance ou de décomposition. Les graisses employées sont celles de porc et de bœuf. Cette dernière ne sert qu'à donner de la consistance à la première, qui pendant les fortes chaleurs serait trop liquide. La préparation des graisses parfumées s'effectue autant que possible pendant la période hivernale, c'est-à-dire au moment où il n'y a généralement pas de fleurs. Les graisses, soit de porc soit de bœuf, sont apportées à la fabrique où on doit les traiter, telles qu'on vient de les retirer de l'animal abattu, dans un parfait état de fraîcheur et de conservation ; tout morceau qui présente la moindre trace de rance ou de moisi est impitoyablement rejeté et refusé. Les grosses pièces sont coupées en petits

morceaux lesquels sont passés dans un appareil broyeur qui les réduit en pâte. A ce moment, la graisse est souillée d'un grand nombre d'impuretés, telles que du sang, des fibres animales, des vaisseaux, des membranes, etc. Pour l'en débarrasser en partie, on la place dans une auge circulaire en pierre dure avec de l'eau et la trituration s'opère à l'aide d'une meule. Durant la marche de la meule, un ouvrier remue la masse, l'eau se charge du sang, les tissus sont désagrégés et il s'opère déjà une séparation des cellules graisseuses, des matières étrangères. L'eau est évacuée plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle s'écoule claire. La graisse ainsi préparée est ensuite fondue dans une bassine à double fond, chauffée à la vapeur; les opérations qu'elle a subies précédemment facilitent la fusion, ce qui permet d'opérer plus rapidement, et avec un chauffage moins fort, par suite un contact moins prolongé avec les impuretés ce qui présente l'avantage de donner un produit plus pur. La première fusion se fait en présence d'alun, qui a la propriété de coaguler une partie des impuretés; celles-ci montent à la surface et on les enlève avec une écumoire. La fusion terminée, on laisse reposer le tout et on passe la graisse fondue à travers un linge; après repos suffisant, pour permettre à l'eau de se séparer, on tire au clair. L'opération, pour ainsi dire, s'arrête là, mais, pour faciliter la conservation de la graisse, on la fond à nouveau et on la fait bouillir avec de l'eau de rose ou de fleurs d'oranger et du benjoin, on retire l'écume qui se forme et, quand il n'en monte plus à la surface, on laisse reposer plusieurs heures et on tire au clair dans les récipients où on doit garder la graisse jusqu'à son emploi. Le produit ainsi obtenu est blanc et ne présente qu'une bien faible odeur inhérente à cette matière.

Les fleurs que l'on traite par macération sont: la violette, la rose, la fleur d'oranger, la cassie, etc.

La graisse qui doit servir à l'extraction du parfum est fondue dans un bain-marie et amenée à la température d'environ 60 à 70°; les ouvriers chargés de ce travail

sont très habitués à ces manipulations et ils reconnaissent que cette température est atteinte par le plus ou moins de fluidité de la graisse fondue. Les fleurs sont introduites dans cette graisse et le tout est brassé avec de grandes spatules en bois, pour que la masse entière se charge du parfum et que les fleurs ainsi divisées soient en contact avec la matière grasse. Cette opération finie, on verse le tout sur une plaque perforée pour permettre à la graisse parfumée de se séparer des fleurs épuisées ; mais, pour avoir une séparation complète, il faudrait un temps très long et, malgré tout, la fleur retiendrait toujours du principe gras ; aussi ces fleurs sont-elles pressées très fortement à l'aide de presses hydrauliques puissantes, tandis que l'écoulement du produit ainsi extrait est facilité par un jet d'eau chaude qu'on lance sur les fleurs ; les matières grasses retirées se séparent de l'eau à l'aide de récipients analogues aux vases florentins. Cette graisse parfumée est traitée chaque jour par une nouvelle quantité de fleurs fraîches jusqu'à ce qu'on ait obtenu la force de parfum désiré. Quand le travail est terminé, les graisses parfumées fondues sont laissées au repos jusqu'à séparation complète de toute l'eau qui avait pu s'y incorporer ; car l'eau, en présence des principes odorants qui se trouvent dans la graisse, donnerait lieu à des fermentations putrides, le parfum serait en partie détruit, détérioré et les graisses deviendraient absolument impropres à tout usage en parfumerie.

En somme, ce procédé nous met en possession d'un produit dans lequel la partie odorante des fleurs a été dissoute ; pour arriver à s'emparer de ce parfum, on emploie un intermédiaire qui le dissout facilement sans dissoudre la graisse, ou cela dans de très faibles proportions. Cet intermédiaire est l'alcool.

L'alcool employé en parfumerie doit être de première qualité, absolument exempt de toute impureté qui pourrait en dénaturer l'odeur.

Les graisses parfumées et l'alcool sont placés dans des appareils appelés batteuses, formés d'un récipient cylindrique complètement clos, dans l'axe duquel se trouvent

des agitateurs à palettes, animés à la fois d'un mouvement circulaire et d'un autre ascendant et descendant. La graisse ainsi divisée et pétrie, cède son parfum à l'alcool. Pour arriver à un épuisement complet, on opère le traitement en plusieurs fois. L'alcool parfumé a dissout une certaine quantité de graisse dont il faut le débarrasser ; à cet effet, on le refroidit fortement à une température de — 15 à — 18° centigrades. La solubilité de la graisse est ainsi de beaucoup diminuée et une grande partie se dépose, mais il en reste toujours des traces en solution qu'il est très difficile d'enlever. Un procédé qui donne de très bons résultats consiste à glacer un même alcool deux et trois fois : à chaque fois on constate un dépôt de matières grasses qui va en diminuant ; malgré cela, l'alcool n'en est pas débarrassé totalement, mais son parfum se trouve bien amélioré.

Dans ce procédé par macération, quel est le mode d'action de la graisse ? Comme nous l'avons déjà dit, c'est une simple dissolution des principes odorants. Mais les graisses présentent le précieux avantage de ne dissoudre que la partie odorante des fleurs en laissant de côté toutes les impuretés. Le parfum de la fleur est très soluble dans la graisse et celle-ci dans le parfum ; lorsqu'on plonge une fleur dans la graisse liquide, il s'établit, à travers les parois des cellules renfermant le principe odorant, un échange très actif de matières jusqu'à ce que les deux liquides soient en équilibre. Le phénomène qui se présente ici est le même que celui que l'on constate pour la dialyse. Dans le cas qui nous occupe, les composés salins seront les parties odorantes de la fleur, les principes colloïdaux seront les matières étrangères au parfum : eau, matières protéiques, albuminoïdes, etc., et l'eau sera remplacée par la graisse. Ce qui montre qu'il en est bien ainsi, c'est que, lorsqu'on retire les fleurs de la graisse, elles présentent encore leur forme sans déchirure et, lorsqu'on les porte sous la presse, il s'échappe un liquide coloré, qui n'a plus l'odeur de la fleur, mais celle de feuilles ou d'herbes vertes froissées. La graisse a donc eu le pouvoir de

retirer le parfum seul de la fleur, à une température relativement basse, et comme la graisse est un dissolvant presque absolument neutre, les principes constitutifs de la matière odorante ne sont en aucune façon décomposés ou transformés et le produit obtenu donne d'une façon parfaite l'odeur de la fleur avec, toutefois, une légère pointe d'odeur de graisse, qui rappelle son origine ; mais le



Fig. 4. — Traitement des violettes par macération à chaud

parfum s'y trouve dans un état analogue à celui dans lequel il est dans la fleur fraîche ; cette nuance que l'on observe entre l'odeur de la fleur elle-même et l'odeur retirée par macération tient, non pas à une différence des constituants entre les deux produits ou à une transformation de l'un dans l'autre, mais bien à un produit étranger introduit par la fabrication : la graisse.

Les reproches que l'on peut faire à ce procédé, bien qu'assez nombreux, n'ont pas empêché son application, car les produits retirés possèdent des qualités tout-à-fait indéniables, qui font qu'il a conservé jusqu'à présent toute son importance. Les manipulations qu'il exige sont nombreuses, le traitement par l'alcool est assez long à faire et ne va pas sans une perte d'alcool relativement élevée ; de plus, malgré tout le soin que l'on puisse apporter à la préparation des graisses, leur conservation est relativement limitée ; elles occupent un grand volume et les produits qu'elles fournissent ont toujours une odeur *sui generis* qui déprécie quelque peu le parfum. Les graisses parfumées, après leur épuisement par l'alcool, ne sont plus utilisables pour une nouvelle opération, elles sont livrées au commerce sous le nom de *corps épuisé.*

Au lieu de graisse animale, on emploie aussi dans le procédé par macération des produits minéraux désignés sous le nom de fixatines et d'huiles de vaseline, qui ne sont autre chose que les produits supérieurs de la distillation des pétroles. Naturellement, avant leur emploi, ils doivent subir une purification complète et ils n'entrent en fabrication que lorsqu'ils sont tout à fait épurés, blancs, sans odeur et entièrement neutres. Ils présentent sur les graisses l'énorme avantage d'une très longue conservation sans rancissement. Les produits obtenus ne possèdent plus l'odeur des corps gras, mais leur propriété absorbante du parfum pour certaines fleurs est moindre que celle de la graisse, ce qui abaisse de beaucoup leur rendement; de plus, les produits qu'ils donnent ne sont pas sans rappeler également leur origine ; mais leur emploi, toutes les fois qu'il est plus avantageux que la graisse, a lieu sans exception.

Les huiles végétales sont également employées, mais leur utilisation est restreinte et on ne les emploie que rarement pour en isoler les parties parfumées.

Le troisième procédé utilisé pour l'extraction du parfum des fleurs est appelé procédé par *enfleurage.*

Il diffère entièrement comme principe, du précédent,

bien que les matières dont on se sert encore ici soient les graisses animales ou minérales. Les appareils utilisés sont des châssis, formés d'une feuille de verre de 40cm de largeur sur 50 de longueur environ, entourée d'un cadre en bois épais et de telle façon que la lame de verre se trouve dans la partie médiane de l'épaisseur. On dispose sur chaque côté du verre, à peu près 1/2kg de graisse; puis,



Fig. 5. — Enfleurage à froid des pommades au jasmin

sur un premier châssis, on place une couche de fleurs; on le recouvre exactement avec un deuxième châssis; sur celui-ci on place une nouvelle quantité de fleurs et on continue ainsi à former une pile jusqu'à hauteur d'homme; on laisse les fleurs tant qu'elles sont encore fraîches, puis on les enlève, on les remplace par des nouvelles, et ainsi de suite jusqu'à la fin de la

récolte. La graisse employée doit présenter une consistance assez ferme, afin que les fleurs, par leur contact, en entraînent le moins possible ; comme ce travail s'opère en général dans les mois de l'année les plus chauds, on a intérêt à lui donner une grande consistance et, à cet effet, on doit augmenter la proportion de graisse de bœuf dans le mélange du corps gras à parfumer.

Les fleurs traitées par ce procédé sont celles de jasmin, de réséda, de tubéreuse, de jonquille, etc.

Comme dit précédemment, ce procédé diffère en principe de celui par macération. En effet, que se passe-t-il quand on place les fleurs en présence de la graisse dans un espace complètement clos, comme cela se présente ici ? Dans ce cas, on ne peut plus admettre, comme dans la macération, que le parfum se dissout dans la graisse directement ; mais les parties odorantes de la fleur se volatilisent, sursaturent l'air de parfum et, comme la graisse possède une très grande affinité pour ces produits, affinité plus élevée que celle de l'air pour le parfum, au fur et à mesure que l'air se charge de matières odorantes, la graisse l'en débarrasse et il se produit ainsi un travail continu entre la fleur, l'air et la graisse. S'il n'y avait pas de graisse, par exemple, et que les fleurs se trouvent dans un espace fermé plein d'air, la fleur céderait à l'air de son parfum jusqu'à saturation complète, puis l'action s'arrêterait là; mais, en présence de graisse, nous avons les phénomènes de diffusion qui entrent en jeu ; la graisse absorbant le parfum dont l'air se charge, c'est comme si la fleur était continuellement en contact avec un air nouveau. L'action qui se passe ici est la même que celle que l'on constate dans les appareils diffuseurs - dialyseurs de sucrerie, par exemple : dans ces derniers, on fait passer de l'eau sur des cossettes de betteraves jusqu'à ce que tout le sucre se soit diffusé dans l'eau. Eh bien ! l'opération est la même avec les fleurs ; mais, au lieu qu'elles soient épuisées par un air qui se renouvelle continuellement, elles le sont en réalité par le même, mais qui est pour ainsi dire régénéré par la graisse au fur et à mesure que le parfum se volatilise.

En résumé, le résultat final obtenu est encore une solution du parfum dans la graisse, mais solution indirecte et produite par l'intermédiaire de l'air, qui, en somme, va prendre le parfum pour le déposer sur la graisse. Celle-ci est disposée sur les châssis de façon à présenter la plus grande surface possible pour augmenter le pouvoir absorbant; dans ce but, on marque encore la surface de nombreux sillons. Elle est remuée plusieurs fois complètement afin de renouveler les surfaces de contact pour que tout son volume se charge de parfum de manière aussi uniforme que possible.

Le produit obtenu par ce procédé est donc l'expression parfaite du parfum véritable de la fleur, puisqu'on recueille seulement l'odeur que la fleur exhale comme elle le ferait si elle se trouvait encore sur la plante. La matière odorante obtenue est donc absolument pure, elle ne renferme que les produits qui forment le parfum naturel de la fleur puisque aucun phénomène étranger à la végétation n'est intervenu, l'opération se faisant à la température ordinaire et les fleurs étant placées dans les mêmes conditions que celles où elles se trouveraient si on les avait placées dans un bouquet, par exemple. Ce procédé serait presque parfait si on n'avait à lui reprocher de fournir des produits dont l'odeur rappelle celle de la graisse et s'il ne nécessitait un matériel et une main-d'œuvre très importants.

Comme dans la macération, on emploie aussi pour l'enfleurage les graisses minérales, et les façons de procéder sont les mêmes que celles employées avec les graisses. Les produits obtenus avec les fixatines sont de tous points supérieurs à ceux obtenus avec les graisses animales, grâce à l'absence d'odeur de graisse, mais ils possèdent cependant une très légère odeur provenant des fixatines qui n'est, d'ailleurs, guère perceptible que pour des odorats exercés ou prévenus.

On a également à lui reprocher de nécessiter une main-d'œuvre et un matériel très coûteux.

D'après ce qui précède, on serait en droit de se demander comment il se fait que toutes les fleurs ne

puissent pas se traiter par macération, cette méthode étant bien moins coûteuse que l'enfleurage, puisque, en résumé, le résultat auquel on arrive dans les deux cas est une solution du parfum, soit dans la graisse, soit dans la fixatine? S'il en est ainsi, c'est que la pratique a montré que certaines fleurs, traitées par macération, donnent un produit de qualité très inférieure; l'odeur de la fleur fraîche est souillée par une odeur étrangère désagréable qui rend le procédé inapplicable; cette odeur étrangère a reçu le nom de « goût de cuit » par les praticiens. Beaucoup de personnes croient avoir trouvé l'explication de ce fait, en disant que le parfum de ces fleurs ne peut pas subir l'action de la chaleur sans décomposition et que la différence du parfum, existant entre les deux produits, serait du même ordre, par exemple, que celle qui existe entre les résultats obtenus par distillation et par macération ou enfleurage. Cette explication est complètement erronée; si nous prenons le jasmin, par exemple, qui présente ces faits avec la plus grande intensité, il est de notoriété que la matière odorante obtenue par enfleurage peut être chauffée à la température de 100° et même plus, sans altération aucune. Pour mettre les pommades au jasmin en boîtes, on est bien obligé de chauffer la graisse jusqu'à son point de ramollissement : les pommades ne sont pas détériorées de ce fait. Ce n'est donc pas de ce côté qu'il faut chercher la solution de ce problème, mais bien dans l'étude des produits étrangers au parfum et accompagnant celui-ci dans la fleur; ce qui fait que le produit obtenu par macération diffère de celui obtenu par enfleurage, ce n'est pas que la matière odorante, dans la macération, a subi une transformation ou une décomposition, mais bien que la graisse, à côté du parfum, a dissout des matières étrangères qui, par l'action de la chaleur, donnent naissance à ces produits d'odeur désagréable qui masquent l'odeur véritable de la fleur. Il serait très utile pour la parfumerie de rechercher quels sont ces composants, car, une fois leur étude faite, leur élimination pourrait s'opérer, ou bien on pourrait éviter leur solution

et on pourrait peut être employer un procédé plus avantageux que l'enfleurage; mais la composition de l'essence de jasmin est déjà elle-même connue incomplètement et les études sur ces sujets sont très longues, coûteuses et très délicates à faire.

Le quatrième procédé est celui de l'extraction du parfum des fleurs par les *dissolvants volatils.*



Fig. 6. — Préparation des fleurs de mimosa pour l'extraction du parfum par les dissolvants volatils

La méthode, dans ses grandes lignes, consiste à faire passer un liquide volatil sur une certaine quantité de fleurs ; ce liquide se charge du parfum, et si on a eu soin de choisir un dissolvant dont le point d'ébullition soit peu élevé, il reste comme résidu, après évaporation du liquide, le principe odorant de la fleur.

Ce procédé a été préconisé depuis longtemps, mais son application n'est entrée définitivement en pratique que depuis quelques années.

Les liquides dissolvants que l'on emploie sont en général les pétroles légers, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. Nous verrons que tous les solvants ne peuvent pas être employés sans exception et que de leur choix dépend presque entièrement la qualité du produit obtenu.

Les appareils qui servent dans ce procédé sont des appareils à déplacement, composés de trois éléments principaux : un récipient où se trouve le dissolvant, un deuxième en communication avec le premier où l'on met les fleurs et un troisième formé par une chaudière à évaporation où le liquide, après avoir passé sur les fleurs, vient se déverser. Bien entendu, ces appareils doivent être installés de telle façon que le solvant ne soit pas en contact direct avec l'air, sans quoi les pertes de liquide par volatilisation rendraient le procédé impossible. Ce sont en majeure partie les pertes de liquide dissolvant qui ont fait avorter les premiers essais ; ce procédé n'a commencé à avoir de partisans sérieux que lorsque le traitement des fleurs a été fait d'une façon rationnelle et de telle sorte que les pertes ont été réduites à leur minimum. Malgré toutes les précautions que l'on puisse prendre pour que le solvant volatil ne se diffuse pas dans l'atmosphère ambiante, il y a toujours perte de liquide et il est pour ainsi dire impossible de l'éviter ; mais avec un appareil bien monté et une manipulation du liquide bien comprise, on peut arriver à rendre ces pertes à peine sensibles : c'est le résultat que nous avons été assez heureux d'obtenir dans les appareils perfectionnés que nous avons fait breveter et qui nous fournissent des parfums remarquables par leur finesse et leur rendement.

Le grand avantage que ce procédé présente sur la macération et l'enfleurage, c'est de donner de suite après l'évaporation du solvant la matière odorante. Là plus besoin de l'intermédiaire coûteux de l'alcool : on a de suite le parfum à l'état libre.

Il permet aussi le traitement d'un grand nombre de fleurs avec un matériel relativement restreint et la main-d'œuvre est presque nulle. De plus, le produit obtenu représente une très grande quantité de fleurs sous un volume très petit, et il se conserve indéfiniment sans acquérir d'odeur de rance ou de décomposition, comme on peut le reprocher aux produits faits par l'intermédiaire des graisses.

Les phénomènes qui se passent dans ce procédé sont de même ordre que ceux que l'on a observés pour la macération ; mais au lieu d'employer une matière fixe, on emploie une matière volatile. Là encore le liquide employé agit par dissolution du parfum de la fleur et le point capital dans cette fabrication est justement de choisir un liquide qui dissolve tous les principes odorants de la fleur, sans en dissoudre les parties nuisibles ; c'est pourquoi un solvant pourra être très bon pour certaines fleurs et mauvais pour d'autres, de même que la macération avec la graisse s'emploie très bien pour la rose, la fleur d'oranger, la cassie, etc., alors qu'elle ne donne que des produits inutilisables avec le jasmin et quelques autres fleurs.

Les reproches que l'on peut adresser à ce procédé proviennent en majeure partie d'une fabrication mal dirigée. Si quelques-uns des produits conservent l'odeur du liquide qui a servi à leur extraction, il ne faut attribuer ce défaut qu'à une évaporation incomplète du solvant ; on peut arriver, à l'aide d'un tour de main connu des praticiens, à faire disparaître toutes traces du dissolvant. Cette odeur peut aussi provenir de l'emploi d'un liquide mal purifié, dont les impuretés plus ou moins volatiles restent dans le produit final et en dénaturent le parfum.

On a reproché aussi à ce procédé de ne pas donner des résultats réguliers ; avec certaines fleurs les produits obtenus sont irréprochables à tous les points de vue, mais avec d'autres, le parfum de la fleur est accompagné d'une odeur étrangère. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, cet inconvénient provient de la nature des composants des fleurs, qui n'est pas la même pour toutes. L'on y remédie en choisissant un liquide qui, pour ces fleurs,

ne dissolve pas les parties étrangères au parfum qui lui communiquent leur odeur désagréable.

Comme il est facile de le constater, les inconvénients que l'on pouvait reprocher à ce procédé tombent tous d'eux-mêmes devant un examen détaillé de la méthode. Ils disparaissent complètement avec une fabrication bien comprise et un emploi raisonné des dissolvants.

En dehors des avantages déjà cités, ce procédé permet le traitement d'un grand nombre de fleurs qui n'avaient donné, avec la macération ou l'enfleurage, que des résultats médiocres ; parmi celles-ci nous pourrons citer l'œillet, le mimosa, le muguet, l'héliotrope, le lilas, l'acacia, l'aubépine, les narcisses et d'autres encore.

Les produits fournis par ce procédé se présentent sous la forme solide ; le parfum est enrobé dans une masse de matières inertes, de consistance cireuse et formées de substances neutres de nature paraffinée. Cette consistance est plus ou moins dure, suivant les fleurs traitées et le liquide employé, ce qui démontre bien l'influence du solvant sur la nature du produit obtenu.

D'après cet examen rapide de divers procédés employés pour l'extraction du parfum des fleurs, on peut conclure qu'il n'existe guère encore de procédé absolument parfait. Assurément, l'extraction par les dissolvants volatils cons titue un progrès très grand, mais on ne peut pas dire qu'il soit à l'abri de toute critique. Le procédé idéal devrait répondre à un grand nombre de *desiderata* parmi lesquels le plus important, qui les résume tous, serait de donner un produit ne renfermant que le parfum unique de la fleur, sans odeur d'à côté provenant des produits secondaires, odeur si petite ou si faible soit-elle.

Les procédés déjà mis en œuvre nous indiquent, en grande partie, le chemin à suivre ; la voie dans laquelle les chercheurs devraient se lancer serait un procédé analogue à celui de l'enfleurage que l'on voudrait rapide, moins coûteux et dans lequel les intermédiaires, graisse ou fixatine, disparaîtraient.

L'Essence de Lavande

La question si importante et si controversée de l'essence de Lavande est et restera toujours en suspens, tant que les travaux que l'on fera à son sujet ne seront pas menés d'une façon méthodique et bien précise.

Quand on réfléchit aux nombreux facteurs qui entrent dans sa fabrication, il ne paraît plus du tout étonnant de trouver des divergences aussi notables dans ses propriétés. Examinons un instant quels sont ces facteurs, essayons de rechercher dans quels sens ils agissent, et nous verrons qu'il est bien difficile, pour quelqu'un d'impartial, ayant étudié à fond et sur place cette question, de porter un jugement net et décisif.

Dans la plupart des faits portés à notre connaissance sur ce sujet, on trouve très peu d'auteurs, à part peut-être *MM. Jeancard* et *Satie*, qui donnent tout d'abord le *lieu de production* de l'essence qu'ils ont analysée, avec son altitude. Tout au plus indiquent-ils que l'essence provient de tel ou tel département, Alpes-Maritimes, Basses-Alpes, Drôme, Gard, Vaucluse, Hérault, etc... Toutefois, cette mention est vraiment par trop vague, car rien que dans les Alpes-Maritimes les altitudes varient de 0 à 2 000 mètres et plus.

Quant à l'*influence de la région* où croît la lavande, ce point est depuis longtemps éclairci : personne ne contestera, par exemple, que les essences de Lavande de la *Drôme* ou du *Vaucluse* sont de *parfum bien infé-*

rieur aux lavandes récoltées dans les *Alpes*. Cependant les premières ont des *teneurs moyennes en éthers de 35 à 40 % !* Si l'on admet que, pour deux régions différentes, les qualités d'une essence peuvent varier énormément comme finesse et suavité, il sera donc permis de dire aussi que pour une région donnée, les qualités des essences varieront avec la situation des cultures de Lavandes.

Pour une même région, il a été constaté également que la *finesse* d'une essence va en croissant avec l'*élévation du lieu* où elle a été distillée. Ce fait n'a pas encore trouvé d'explication satisfaisante. Aux altitudes d'environ 2.000 mètres, la distillation se produit-elle, pour ainsi dire, à pression réduite et évite-t-on ainsi une altération des constituants que l'eau produit sur eux à 100 degrés ? ou bien, la plante élabore-t-elle une essence de composition différente qui lui donne sa finesse plus grande ? A ce propos, des essences de Lavande de *pureté garantie et de première finesse*, distillées par nous-même, dans nos *fermages des Alpes*, à *Mont-Blanc*, *Le Moulinet*, *Sospel*, *Pélasque*, *Utelle*, *Suquet d'Utelle*, *Lucéram*, *Saint-Martin*, *Lantosque*, *La Bollène*, *Le Figaret*, *Loudes*, *Saint-Colomban*, *etc.*, aux altitudes les plus élevées (les figures 1 et 2 représentent deux de ces postes de distillation), nous ont donné des *teneurs en éthers de 23 à 28 % seulement*. *MM. Jeancard* et *Satie*, dans leur étude sur les essences de Lavande, citent également le fait d'essences distillées sur la frontière italienne, à des altitudes variant de 1.200 à 2.000 mètres, et ne possédant que *25 à 28 % d'éthers* bien qu'elles soient de *première finesse*.

La composition quantitative et même qualitative des différentes essences de Lavande est-elle suffisamment connue pour que l'on puisse affirmer que telle essence est meilleure que telle autre parce qu'elle renferme *tant % d'éthers*. Non. Assurément le dosage des éthers serait de première importance dans la recherche de la valeur d'une essence de lavande *si* ce composé était le seul constituant odorant ; mais, à côté, il faut tenir compte

du *géraniol*, du *linalol* et de *composés* à points d'ébullition élevé. Ceux-ci n'ont pas encore été déterminés et ils peuvent rendre d'après leur quantité une essence plus ou moins agréable.

Quel est le connaisseur qui ne tournerait pas en ridicule un chimiste qui proposerait de classer les fameux vins de Bourgogne ou de Bordeaux non plus d'après leur bouquet, leur saveur, leur âge, mais seulement d'après les *résultats de l'analyse?*

Or, une essence telle que la lavande est un véritable *bouquet* et ce n'est pas par sa grande teneur en un certain composé qu'elle a de la valeur, mais bien par la quantité judicieusement dosée de chacun de ses constituants.

Tous les parfumeurs habitués à manipuler les odeurs comprendront cette comparaison et il n'en est pas un qui ait essayé de composer un extrait qui n'en admette la justesse, c'est pour ainsi dire le principe fondamental sur lequel repose toute la parfumerie. Que penseriez-vous d'un parfumeur, qui, sous prétexte d'offrir un bon extrait de Verveine, vous proposerait de l'essence de Verveine pure? Il est certain qu'il ferait fausse route; il ne pourrait pas lutter avec un autre qui accompagnerait cette essence diluée convenablement, de parfums choisis et en quantité bien déterminée, de façon à former un ensemble agréable.

Eh bien, il en est de même pour l'essence de Lavande, et, *ce qui fait qu'une essence sera plus fine et plus appréciée qu'une autre, ce n'est pas parce qu'elle renfermera 30, 35, 40 % et même 60 % ou plus d'éthers! mais bien parce que ses constituants seront en quantité telle qu'ils formeront un tout harmonieux et agréable*. Comment se fait-il que les essences de lavande de la *Drôme* ou du *Vaucluse, à 30 ou 40 % d'éthers*, soient, pour les connaisseurs les plus accrédités, de qualité *généralement bien inférieure* à celles des Alpes qui n'en renferment souvent *23 ou 24 % ?* Pour toute réponse, nous tirons cette conclusion : « *Une essence de Lavande ne tient pas sa qualité de la teneur en éthers.* »

Ce point est encore mis en évidence par l'expérience suivante, que nous avons fait exécuter minutieusement. Une certaine quantité de plantes ont été triées de façon à séparer complètement les sommités fleuries des tiges et des feuilles et les deux parties obtenues, *fleurs* d'une part, *tiges et feuilles* de l'autre, furent distillées de façon identique, dans le même alambic, avec la même charge d'eau et de matières, etc. *Les essences recueillies dans nos différents fermages montrèrent à l'analyse que l'essence de feuilles et de tiges était toujours plus riche en éthers que l'essence de fleurs. — Ici, la discussion n'est plus permise quant à la finesse du parfum !* L'essence de fleurs est d'une qualité certainement incomparable à celle de l'essence de feuilles et tiges, qui est grossière et sans suavité, *bien que sa teneur en éthers soit plus élevée.* A ce sujet, nos résultats sont en concordance avec ceux publiés par *MM. Jeancard* et *Satie.*

Dans tous les produits où la végétation entre comme facteur principal, il est bien osé de vouloir établir des règles définies et immuables: dans ce cas là, le chimiste qui en opère la synthèse est la Nature, et tout le monde sait si ses lois sont variables et capricieuses, souvent contradictoires, toujours bien obscures pour nous ! Aussi le chimiste consciencieux et perspicace ne doit-il avancer dans cette voie des essais des huiles essentielles qu'avec prudence et connaissance de cause. Malheureusement, malgré toutes les précautions dont on peut s'entourer, il arrive parfois que des faits importants restent ignorés ou que des conclusions deviennent erronées par suite de nouvelles recherches.

Principalement quand il travaille avec les huiles volatiles, le chimiste doit bien se méfier de lui-même, de sa tendance trop prononcée pour l'analyse et de son impuissance à la synthèse. C'est très bien, de pouvoir avancer : « Cette essence renferme tel ou tel composé ». Mais encore l'affirmation qu'elle n'en contienne pas d'autres est-elle presque souvent impossible à formuler, et *aucun chimiste n'a encore pu dire : « en réunissant divers composés synthétiques, j'ai réussi à imiter d'une façon*

parfaite le parfum de telle essence ». Dans toutes recherches chimiques, l'analyse et la synthèse sont deux parties qui se complètent d'une façon inséparable, et il n'est pas d'exemple en chimie qu'un composé soit déterminé par sa seule analyse : il n'est définitivement classé et sa nature déterminée que lorsque la synthèse a bien montré le processus de sa composition.

Il est inadmissible, pour les huiles essentielles, que l'on se borne à la simple analyse, le plus souvent très incomplète; qu'il suffise de dire, pour les Lavandes par exemple, que *l'acétate de linalyle* est le principal constituant odorant, car si l'on saponifie l'essence avec une solution alcoolique de potasse caustique, une partie du parfum est détruite.

La constitution de l'essence de lavande est-elle suffisamment bien déterminée pour agir ainsi ? Ne peut-il pas exister dans les parties à point d'ébullition élevé des corps très importants et très puissants au point de vue du parfum et dont les propriétés odorantes soient détruites par la potasse? Est-il démontré que si l'on ajoute à une essence de lavande, moyenne comme parfum, de *l'acétate de linalyle*, on la rendra *supérieure* comme finesse à une essence de première qualité ? *Non.* Ce raisonnement est absolument erroné.

Ce qui fait donc la finesse et la valeur d'une essence de Lavande, ce n'est pas sa plus ou moins grande teneur en éthers, mais bien l'harmonie qui existe entre tous ses composants, et surtout l'absence de produits qui peuvent justement rompre cette harmonie et faire une essence de qualité inférieure,

Ce qui différenciera deux essences, ce n'est pas leur teneur en éthers, mais bien leur composition toute entière.

Ce qui fait qu'une essence des Alpes sera toujours *supérieure* à une essence de la Drôme ou du Vaucluse, c'est que tous les constituants de la première sont en proportions telles qu'ils concourent tous à la finesse générale du parfum sans que pas un d'entr'eux vienne détruire leur accord parfait; tandis que dans les secondes la trop grande quantité de produits camphrés couvre, de leur

parfum grossier, l'ensemble des produits odorants de l'essence.

Nous disions plus haut que l'essence de lavande renfermait des constituants à points d'ébullition élevés, qui devaient probablement influer sur sa qualité et que les essences distillées dans les *régions élevées* des Alpes, avaient une plus grande finesse. Ces deux points ont peut-être la même cause : l'*abaissement du point d'ébullition* par suite de l'*élévation du lieu de distillation*, de sorte que ces produits peuvent distiller plus facilement et surtout avec moins de chances de décomposition.

C'est probablement cette remarque faite par *M. J.-B. Lautier* depuis très longtemps, qui l'avait décidé, *le premier*, à donner le nom de *Lavande " Mont-Blanc "*, *aux essences de toute première finesse qu'il distillait dans les importants fermages qu'il s'était assurés, par contrat, dans les Alpes*. Ce nom, que *M. Lautier* abandonna à l'usage de tous ses confrères, eut beaucoup de vogue et fut définitivement adopté pour désigner uniquement les *essences les plus fines connues*.

Aujourd'hui, quelques vendeurs font un abus de cette renommée si bien méritée. Ils se servent du nom de *Lavande Mont-Blanc* pour faciliter l'écoulement de produits secondaires, et le prix seul auquel on les offre devrait cependant prévenir les acheteurs de la qualité de la marchandise. Néanmoins il est bon, pour éviter toute confusion, de rétablir les faits à leur juste valeur ; il n'y a point lieu d'appliquer ce nom aux essences de qualité secondaire, même lorsqu'elles sont livrées pures et qu'elles contiennent 30, 40 ou même 60 % d'éthers !

Nous pouvons affirmer, d'après ce qui précède, que la *contenance en éthers ne signifie absolument rien pour la finesse et la valeur marchande d'une essence de Lavande*. Nous le répétons, nous avons trouvé, dans nos distillations, des *Lavandes Mont-Blanc extra* ne contenant que *24 et même 23 % d'acétate de linalyle*, et cependant elles ont toujours été classées au *premier rang* par les *vrais connaisseurs*.

Ces faits précis ne représentent *pas l'exception*. mais bien un *ensemble d'observations* que la maison Lautier Fils est d'autant mieux placée à formuler, que sa situation dans cette branche est toute spéciale par suite de la grande quantité d'essence de lavande qu'elle distille et des nombreux postes de distillation qu'elle a créés dans les parties des Alpes les plus propices à la culture de la lavande.

Tous les connaisseurs s'accordent à dire que l'odorat est le meilleur juge de la finesse des lavandes.

A l'appui de notre affirmation, nous pouvons encore répéter : « *Que nous n'avons jamais eu que bien peu d'acheteurs nous demandant cette essence, en tenant compte de sa teneur en acétate de linalyle* ». Cette *remarque pratique* détruit à son tour une *théorie d'apparence scientifique* qui n'est qu'une *grosse erreur.*

Les abus qui se commettent en affaires de lavande, nous ont seuls engagé à publier ce qui précède dans l'intérêt de la *vérité* et *malgré la valeur apparente* de théories contraires qui ne *sont point justifiées par la pratique*, et qui d'ailleurs ne sont publiées que dans *certains* pays où elles ne peuvent être *contrôlées pratiquement par les intéressés.*



L'Essence de Citron

L'essence de citron est retirée du zeste des fruits du *Citrus limonum Risso*, de la famille des Aurantiacées ou Hespéridées. Les citronniers paraissent être originaires de la Chine, de la Cochinchine et des Indes ; ils sont cultivés maintenant dans toutes les régions à climat chaud ou tempéré et en majeure partie en Italie, dans les Calabres et en Sicile, dont ils sont. avec le bergamotier et l'oranger, une des ressources les plus importantes.

La production moyenne des fruits (citron, bergamote, orange et mandarine) en Italie, s'élève à environ trois milliards par an. Du reste voici un tableau qui montre l'étendue de ces cultures dans les différentes provinces de l'Italie pour la récolte de 1895-96.

RÉGIONS AGRICOLES	ORANGES		LIMONS		Cédrats, Mandarines Bergamote, etc.		TOTAUX	
	Nombre d'arbres	Nombre de fruits p. 1000	Nombre d'arbres	Nombre de fruits p. 1000	Nombre d'arbres	Nombre de fruits p. 1000	Nombre d'arbres	Nombre de fruits p. 1000
Lombardie ...	755	39	21.242	1.918	3.350	83	25.347	2.040
Vénétie.......	144	5	1 210	156	12	02	1.366	162
Ligurie.......	104.950	12.045	409.652	15.777	38.760	9.131	553.352	36.953
Marches et Ombrie.....	52.509	1.452	17.842	237	450	à	70.811	1.693
Toscane......	2.203	320	16.486	819	759	29	19.448	1.168
Latium.......	11.760	1.478	19.873	2.411	1.370	79	33.003	3.969
Région adriatique (Sud).	343.730	70.436	134.913	23.022	13.482	1.029	492.125	94.486
Région adriatique (Cent.)	2.666.693	541.634	1.031.116	193.588	1.023.450	179.784	4.721.259	915 006
Sicile.........	4.359.206	544.350	6.243.158	1.661.994	318.779	57.043	10.921.143	2.263.386
Sardaigne....	187.797	14.649	40.786	3.237	48.132	693	246.715	18.580
Total.....	7.729.747	1.486.408	7.936.278	1.903.159	1.418.544	247.875	17.084.569	3.337.443

Les principaux centres de production sont : Messine, Reggio, Catane et Palerme; et les pays où l'exportation est la plus active : la France, les Etats Unis et le Canada, l'Autriche-Hongrie, l'Angleterre, la Russie et l'Allemagne, par ordre décroissant d'importance. L'exportation totale est montée de 1889 à 1898, de quatre millions de livres environ à neuf millions. Comme on le voit par ces chiffres, c'est un commerce très florissant.

L'essence de citron se prépare à l'aide de deux grands procédés généraux : l'expression et la distillation; mais, disons-le tout de suite, la distillation n'est employée que pour les fruits avariés ou pour le résidu provenant de l'expression, car le produit obtenu ainsi est de qualité tout à fait inférieure.

Dans le procédé par expression, on râpe les zestes des fruits, on les place entre des morceaux d'étoffe de crin et on soumet le tout à une forte pression ; c'est le mode préparatoire employé dans les Calabres et la Sicile. Un autre procédé consiste à partager le fruit en quatre, à séparer la pulpe de l'écorce et à frotter celle-ci fortement contre une éponge assez rude ; l'essence qui s'échappe ainsi est retenue par l'éponge et il suffit de la presser pour en faire écouler l'essence qu'elle a absorbée.

Pour extraire l'essence de citron, on n'emploie pas de machine comme pour la bergamote, car le citron se présente sous une forme irrégulière, le fruit étant constitué par deux protubérances, au contraire de la bergamote qui est ronde, ce qui permet l'application de la machine.

Un instrument utilisé au temps où l'on fabriquait des essences d'hespéridées à Nice, est l'écuelle à piquer ; c'est un récipient creux portant sur toute sa surface de petites aiguilles de laiton très solides et pointues : l'ouvrier frotte les fruits sur les pointes en changeant les surfaces de contact à chaque instant ; les cellules renfermant l'essence sont ainsi déchirées et laissent couler l'huile qui se rend par un orifice pratiqué au milieu de l'écuelle, dans un tube fermé à sa partie inférieure et que l'on vide une fois plein. Ce procédé est

encore employé dans les Indes Occidentales pour l'extraction de l'essence de limettes.

Dans tous les cas, quel que soit le moyen d'expression utilisé, le liquide obtenu, après repos, se sépare en deux couches: la partie inférieure formée d'eau et de jus de citron mélangée de petits morceaux de zeste et de matières protéiques, et la partie supérieure constituant l'essence de citron impure. Après un simple filtrage comme purification, elle est livrée au commerce dans des récipients de cuivre, de forme un peu aplatie, de vingt-cinq à cinquante kilogrammes de contenance.

L'essence obtenue par expression, encore appelée essence de citron au zeste, a une couleur jaune et son odeur rappelle le parfum du fruit frais; quant à l'essence distillée, elle est incolore, elle possède une forte odeur de térébenthine et son emploi est très restreint : elle ne sert guère qu'à falsifier les essences de citron au zeste et de qualité secondaire.

L'essence de citron s'altère assez rapidement lorsqu'elle est exposée à l'air et à la lumière, elle prend une odeur aigre et sa couleur disparaît en même temps qu'il se forme des produits résineux qui augmentent sa densité et sa solubilité dans l'alcool. Elle craint aussi beaucoup la chaleur: une essence exposée pendant plusieurs mois au soleil prend une odeur prononcée de térébenthine qui la rend inutilisable pour les emplois habituels; c'est pourquoi les flacons contenant de l'essence de citron doivent être tenus pleins et bien bouchés, et placés dans un endroit frais et obscur.

Un moyen qui donne des résultats assez bons pour corriger une essence altérée, consiste à l'agiter avec un peu d'eau à plusieurs reprises, à laisser le tout se déposer et à filtrer. Il a été constaté qu'une essence privée de l'eau d'interposition qu'elle renferme naturellement, à l'aide d'un déshydratant tel que le chlorure de calcium fondu ou le sulfate de soude anhydre, s'altère beaucoup plus vite dans les mêmes conditions que l'essence ordinaire.

Il n'est pas rare de voir des essences de citron en

parfait état de conservation, et sans cause apparente, se troubler légèrement ; cet accident est sans aucune importance et il s'explique par la nature même de l'essence. En effet ce sont des matières protéiques et mucilagineuses, entraînées pendant la fabrication et que la filtration n'a pu éliminer ; elles se déposent spontanément et il suffit de filtrer à nouveau pour obtenir l'essence belle et limpide. Toujours est-il que, dans aucun cas, il ne faudra avoir recours à la rectification par distillation pour bonifier une essence de citron ou pour améliorer une essence altérée; c'est absolument irrationnel, et ce serait commettre une grave faute envers tous les principes qui ont servi de base à la fabrication de l'essence de citron et dont le principal réside dans l'obtention d'une essence rappelant l'odeur et le goût du fruit de la façon la plus parfaite qu'il soit possible, tandis que la distillation donne une essence dont les propriétés odorantes et gustatives sont loin de rappeler celles du fruit dont elle provient. De plus l'essence distillée s'altère beaucoup plus rapidement que celle obtenue par expression.

L'essence de citron possède une couleur jaune, quelquefois verte, cela très rarement; l'odeur rappelle celle du fruit frais et l'impression qu'elle produit sur la langue est celle d'une substance poivrée avec, après, une saveur amère et chaude. Sa densité est comprise entre 0,858 et 0,861 et pour l'essence distillée, elle peut descendre jusqu'à 0,855 ; quant au pouvoir rotatoire, ses limites sont en général $+ 59^\circ$ et $+ 61^\circ$; cependant on trouve des essences pures dont le pouvoir rotatoire est différent, car, ainsi que l'indique le tableau suivant, il varie avec le lieu de production :

Messine et environs, Nizza di Sicilia	$\alpha_D = + 59^\circ$ à $+ 61^\circ$
Acireale, S. Teresa di Riva. Scaletta, S. Lucia. Patti S. Agata, S. Stefano	$\alpha_D = + 61^\circ$ à $+ 63^\circ$
Catania, Giarre, Giardini, Acireale, Lentini....	$\alpha_D = + 63^\circ$ à $+ 64^\circ$
Barcellona, Syracusa............................	$\alpha_D = + 64^\circ$ à $+ 67^\circ$

De plus, pour une même région, cette caractéristique

peut subir des changements sensibles suivant les conditions climatériques dans lesquelles s'est effectué le développement du fruit : pendant un été plutôt froid on a noté des différences de deux à trois degrés polarimétriques avec les nombres moyens obtenus durant les saisons ordinaires. Puisque le pouvoir rotatoire de l'essence de citron varie beaucoup avec la température, il faudra, quand on fera des observations de ce genre, avoir soin de marquer la température à laquelle la détermination est faite. Les chimistes du laboratoire Schimmel recommandent de faire les lectures à la température de + 20° et pour chaque degré au-dessous, de retrancher neuf minutes de la valeur observée et, pour chaque degré au-dessus de 20°, d'ajouter huit minutes deux dixièmes. Voici à ce sujet quelques-uns des chiffres trouvés :

Poids spécifique	à 10°	0,8625	Différence pour 1 degré de température	0,00082
» »	à 20°	0,8543		0,00069
» »	à 30°	0,8474		
Déviation (l = 100mm)	à 10°	+ 63°59′	Différence pour 1 degré de température	9′
« »	à 20°	+ 62°29′		8′2
» »	à 30°	+ 51°11′		

Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ à 10° = + 74°10′
» » » » à 20° = + 73°8′
» » » » à 30° = + 71°7′

Les travaux qui ont été faits en vue de déterminer la composition de l'essence de citron sont très nombreux ; malgré cela, elle n'est pas encore établie d'une façon définitive.

Beaucoup d'auteurs ont donné comme constituant de l'essence de citron le pinène ; ce fait a été réfuté d'une façon évidente par Schimmel : 50 kgr. d'essence ont été distillés dans le vide et les premières portions, c'est-à-dire environ 1 kgr. ont été recueillies. De cette fraction distillée à nouveau avec précaution, il n'a pas été possible d'obtenir de parties bouillant au-dessous de 105° et de caractériser le pinène. Le cymène et le pseudo-cumène n'ont pu également y être décelés ; par contre, les parties les plus volatiles contiennent du phellandrène, mais ce carbure y est en petite quantité et il n'a été caractérisé que par son nitrite qui fond à 102°.

Le limonène constitue les 85 à 90 % environ de l'essence de citron; ce carbure bout à 175-176°, sa densité à 15° est de 0,8464 ; il se présente sous les modifications dextro et lévogyre et aussi racémique, mais, dans l'essence de citron, c'est toujours le d-limonène que l'on rencontre. Son dérivé caractéristique est le tétrabromure qui fond à 104°,5 ; la meilleure façon de le préparer consiste à étendre le limonène de quatre fois son volume d'acide acétique cristallisable, et à la solution bien refroidie on ajoute lentement du brome jusqu'à coloration persistante. Il se sépare après un certain temps des cristaux que l'on sèche dans du papier buvard et que l'on fait cristalliser à nouveau dans l'éther acétique. Le limonène possède une odeur citronnée très légère.

Le parfum agréable de l'essence de citron est dû aux combinaisons oxygénées qu'elle renferme et principalement à deux aldéhydes: le *citral* et le *citronellal*. Le *citral* a été découvert par J. Bertram et caractérisé plus tard par Dœbner à l'aide de l'ac. citryl-β-naphtocinchoninique, obtenu par condensation du citral avec l'acide pyruvique et la β-naphtylamine ; du même coup Dœbner découvrit le *citronellal* caractérisé par son acide citronellyl-β-naphtocinchoninique fusible à 225°.

Umney et Swinton, après évaporation dans le vide de 90 % d'une essence de citron, lavèrent le résidu avec du bisulfite de soude, puis de l'eau et le séchèrent; celui-ci fut trouvé renfermer 35,7 % d'éther, calculé en acétate de géranyle ; l'acide retiré par saponification a été reconnu comme étant de l'acide acétique, quant à l'alcool, après plusieurs fractionnements et par traitement au chlorure de calcium, on retira du géraniol qui donna par oxydation du citral. L'essence de citron renferme donc de l'*acétate de géranyle*.

A l'aide de ce procédé, on est parvenu à isoler de l'essence de Palerme, du linalol et du géraniol, mais pas de citronellal, et cependant le citronellal fait partie constituante de cette essence. La différence de parfum des essences de citron de Palerme et de Messine, proviendrait, d'après Umney et Swinton, autant des

proportions variables de citral et de citronellal, que de l'acétate de linalyle présent dans l'essence de Palerme.

Parmi les parties non volatiles de l'essence de citron, il faut citer le *camphre de citron* ou *citraptène;* mais les travaux faits pour déterminer la constitution de ce corps présentent de telles divergences que c'est probablement un mélange de plusieurs substances.

Les moyens de vérifier la pureté d'une essence de citron reposent surtout sur des procédés d'analyse physique, l'analyse chimique ne donnant pas de résultats suffisamment précis. La densité, bien que n'étant pas d'un grand secours, — car l'essence de térébenthine et l'essence d'orange qui servent presque toujours à sa falsification n'apportent pas une grande modification au poids spécifique, — doit être déterminée : elle permet de soupçonner la présence de l'alcool par suite de son abaissement. Elle doit être comprise entre 0,858 et 0,861.

La mesure du pouvoir rotatoire est jusqu'à présent la détermination qui donne les meilleures indications quant à la pureté de l'essence de citron; du reste sur ce sujet bon nombre de travaux ont été entrepris.

Comme nous l'avons vu, le pouvoir rotatoire d'une essence pure peut osciller entre + 59° et + 67° et encore n'y a-t-il que très peu de provinces en Italie qui fournissent des essences à déviation de + 64° à + 67° ; on peut donc dire que les limites moyennes sont + 59° et + 64°. Or l'essence de térébenthine, suivant le pays d'où elle est tirée, est dextro ou lévogyre, mais son effet est toujours d'abaisser le pouvoir rotatoire, ce que l'on peut constater facilement par une simple lecture au polarimètre ; et à ce propos nous rappelons qu'il est absolument nécessaire de tenir compte de la température.

La recherche de la térébenthine est donc aisée à faire; mais cela devient plus difficile lorsqu'on se trouve en présence d'une essence falsifiée avec un mélange d'essence de térébenthine et d'essence d'orange dont le pouvoir rotatoire reste dans les limites assignées plus haut ; dans ce cas la déviation polarimétrique ne donne aucune indication utile et il faut avoir recours à une autre

méthode. Celle employée par les chimistes du laboratoire Schimmel repose sur les bases suivantes : si l'on considère que l'essence de térébenthine commence à bouillir à 158° tandis que pour l'essence de citron le point d'ébullition n'est qu'à 175°, un mélange de ces deux essences bouillira bien avant 175° et le pinène, constituant le plus volatil de l'essence de térébenthine, passera dans les premières parties du fractionnement. Il ne passera pas à l'état de pureté, mais il y en aura assez pour montrer sa présence; la voie chimique serait trop longue, il est bien plus simple de prendre le pouvoir rotatoire des premières parties distillées qui sera notablement inférieur au pouvoir rotatoire de l'essence primitive par suite de la présence du pinène dont la déviation est très petite.

Avec une essence de citron pure, les premières parties distillées ont aussi une déviation plus faible que celle de l'ensemble, mais la différence est beaucoup plus grande lorsqu'il y a de la térébenthine; le fractionnement s'opère sur 50^{cc} d'essence dans un ballon de Ladenbourg à trois boules, les 5 premiers centimètres cubes, distillés sont recueillis, desséchés au sulfate de soude pour enlever les quelques gouttes d'eau qui ont passé tout d'abord et la déviation polarimétrique est mesurée exactement. Voici quelques résultats obtenus avec des mélanges d'essences de térébenthine et d'orange; les essences employées avaient les propriétés suivantes :

	Angle de rotation 100^{mm} à 20°	Poids spécifique à 20°
Essence de citron	+ 61°52′	0,8581
— d'orange	+ 96°23′	0,8507
— de térébenthine française	— 48°24′	0,8677
— — américaine	+ 6°2′	0,8766
Mélange A. 71 % essence d'orange; 29 % — de térébenthine française	+ 60°22′	0,8559
Mélange B. 60 % essence d'orange; 40 % — de térébenthine amérieaine	+ 60°49′	0,8606

	Angle de rotation à 20°	Rotation des 1ers 10 % à 20°	Différence
I. Essence de citron	+ 51°52′	+ 58°55′	— 2°57′
II. 71 % Essence de citron. 10 % Mélange A	+ 61°45′	+ 54°28′	— 7°17′
III. 90 % Essence de citron. 10 % Mélange B	+ 61°42′	+ 56°52′	— 4°50′
IV. 80 % Essence de citron. 20 % Mélange A	+ 61°26′	+ 49°50′	— 11°36′
V. 30 % Essence de citron. 20 % Mélange B	+ 61°35′	+ 54°14′	— 7°21′

Les différences sont assez importantes pour qu'il n'y ait pas de doute sur la falsification, car, en somme, l'échantillon II à 10 % du mélange ne renferme que 3 % d'essence de térébenthine et la différence entre le pouvoir rotatoire des fractions distillées est de — 7°17′ et de — 2°57′, c'est-à-dire plus de 4°. Dans cette méthode, les nombres obtenus dépendent de l'appareil employé au fractionnement et de la façon dont la distillation est conduite ; il est donc bon, comme on n'agit que par comparaison, d'avoir une essence de pureté absolument sûre, avec laquelle on fera une ou plusieurs opérations, afin de déterminer les constantes inhérentes à l'appareil et à la façon d'opérer ; dans ce cas seul la méthode a de la valeur et permet de déceler avec sûreté si une essence est pure ou falsifiée.

Une autre méthode basée sur le même principe que la précédente, mais qui en diffère par le mode opératoire et les résultats, a été donnée par Soldaini et Berté ; elle présente l'avantage d'utiliser une plus petite quantité de produit : 20 cc. d'essence sont distillés dans le vide, on recueille les dix premiers centimètres cubes et on mesure la déviation polarimétrique de l'essence primitive, de la partie distillée et du résidu. L'opération ainsi conduite, le pouvoir rotatoire de la partie distillée doit être supérieur à celui de l'essence, lui-même plus élevé que celui du résidu. Voici quelques résultats obtenus :

I. Essence pure	Pouvoir rotatoire	de l'essence	+ 63°20′
		de la partie distillée	+ 64°
		du résidu	+ 61°16′
II. 98 % Essence de citron 2 % — de térébenthine	Pouvoir rotatoire	du produit primitif.	+ 61°20′
		de la partie distillée	+ 59°4′
		du résidu	+ 63°12′
III. 70 % Essence de citron 20 % — d'orange 10 % — de térébenthine	Pouvoir rotatoire	du produit primitif.	+ 59°20′
		de la partie distillée	+ 53°30′
		du résidu	+ 63°30′

Mancuso Lima a proposé pour la recherche de la térébenthine une méthode qui consiste à agiter l'essence avec du bisulfite en solution et à distiller le tout dans le vide. L'huile séparée de l'eau sulfureuse est lavée et son pouvoir rotatoire mesuré. D'après lui l'essence serait

pure quand le terpène aurait un pouvoir rotatoire de 8 à 11° plus élevé que l'essence primitive. Cette méthode prête à la critique en ce sens que la solution acide bouillie avec l'essence peut très bien influer sur le pouvoir rotatoire du produit distillé. Le professeur T. Leone parlant de cette méthode et se basant sur les chiffres donnés par l'auteur, dit que quatre essences de citron qui ont été additionnées de 5 à 20 °/₀ d'essence de térébenthine répondent parfaitement aux conditions exigées.

La détermination de la solubilité ne donne aucune indication utile, l'essence de citron étant peu soluble dans l'alcool.

Depuis que l'on fabrique des essences concentrées, dites sans terpènes, une falsification qu'il est peu aisé de reconnaître, consiste en l'addition de terpènes de citron ; l'effet de cette fraude est de diminuer la teneur en produits oxygénés ou aldéhydiques de l'essence et pour la déceler il suffirait de doser la quantité de ces produits ; mais, il n'y a pas encore de méthode assez exacte pour arriver à des résultats comparables. Pour qu'une méthode soit applicable, il faut que les erreurs commises ne dépassent pas 0,1 % de l'essence totale, ce qui donne encore, en prenant une teneur moyenne de 7 % de citral, une erreur de 1,428 % sur la teneur en citral et une différence de 0,5 % sur l'essence totale conduit à une erreur de 7,142 % sur le citral.

La méthode proposée par Henri Garnett consiste à transformer le citral en alcool par réduction, à acétyler cet alcool et à en déterminer la quantité par saponification à la potasse demi-normale. Cette méthode paraît très simple, mais, en réalité, les choses ne se passent pas aussi aisément, car le citral est un corps très difficile à manipuler et la plupart des réactions sont accompagnées de résinification ou de produits de dédoublement. Cette méthode a été vérifiée au laboratoire Schimmel ; l'essence de citron étant composée de terpènes, citral et citronellal, ces trois principes furent préparés aussi purs que possible et soumis tout d'abord à l'action d'une solution de potasse caustique alcoolique demi-normale.

Le limonène (point d'ébullition 176.8 - 177°,4, poids spécifique 0,8468 à 15°, pouvoir rotatoire + 105°5′ à 17°) donna un coefficient de saponification nul.

Le citral de l'essence de lemon-grass (poids spécifique 0,8983 à 15°, pouvoir rotatoire + 0°0′ à 17°), après deux heures de chauffe au bain-marie, donna une forte résinification et comme coefficient de saponification :

I. 21,46 }
II. 21,83 } Moyenne 21,73.

Le citronellal (extrait de l'*Eucalyptus maculata*, var. *citriodora;* poids spécifique 0,8734 à + 15°, pouvoir rotatoire + 1°0′ à 17°), après deux heures de chauffe au bain-marie, donna comme coefficient de saponification :

I. 27,64 }
II. 27,75 } Moyenne 27,69.

Le citral et le citronellal chauffés avec la potasse alcoolique donnent des produits de décomposition qui se combinent à l'alcali et dont la quantité varie avec la durée de la réaction.

L'acétylation fut essayée sur les produits avant leur réduction; à cet effet, ils furent chauffés pendant deux heures jusqu'à l'ébullition, avec leur poids d'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude fondu ; le produit de la réaction fut lavé, séché, saponifié à la potasse alcoolique. On obtint :

I. LIMONÈNE

1. 1,091 gr. nécessitèrent 0,27cc de potasse alcoolique ½ N ; C. S. = 3,95
2. 1,902 gr. » 0,20cc » » » C. S. = 2,94

Moyenne 3,45

II. CITRAL

1. 2,032 gr nécessitèrent 16,35cc de potasse alcoolique ½ N ; C. S. = 225,3
2. 2,117 gr. » 17,95cc » » » C. S. = 237,4

Moyenne 231

Le titrage est rendu difficile par une coloration foncée due à une résinification.

III. CITRONELLAL

1. 2,068 gr. nécessitèrent 21cc de potasse alcoolique ½ N ; C. S. = 284,3
2. 2,072 gr. » 21cc,01 » » » C. S. = 283,9

Moyenne 284,1

Des essais furent faits en vue de rechercher les produits formés par l'action de l'anhydride acétique sur le citral

et le citronellal. Avec le citronellal, Tiemann et Schmidt ont trouvé que les acides le transforment en isopulégol qui dans ce cas-ci se combine à l'acide acétique pour donner l'acétate d'isopulégol, et cette réaction se passe presque quantitativement ainsi que l'indiquent les chiffres trouvés plus haut :

1. C. S. trouvé = 284,3 = 99,5% d'acétate d'isopulégol = 99, 3 % d'isopulégol ou de citronellal.
2. C. S. trouvé = 283,9 = 99,36% » » = 99,19 % d'isopulégol ou de citronellal.

Le citral, chauffé avec l'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude fondu, donne des résinifications importantes, qu'il est impossible d'empêcher, soit en diminuant le temps de chauffe, soit en opérant sous pression réduite.

Acétylation 20 minutes

a. 2,038 gr	nécessitèrent	3,1^cc	de KOH ½ N;	C. S. = 12,59	Moyenne 15,6
b. 2,001 gr.	»	3,5^cc	»	; C. S. = 18,75	

Acétylation 1/2 heure ; saponification 2 heures

a. 2,018 gr.	nécessitèrent	12,65^cc	de KOH ½ N;	C. S. = 173,8	Moyenne 178,4
b. 1,773 gr.	»	11,06^cc	»	; C. S. = 183,1	

Acétylation 2 heures ; saponification 2 heures

a. 2,032 gr.	nécessitèrent	16,35^cc	de KOH ½ N;	C. S. = 225,3	Moyenne 231
b. 2,117 gr.	»	17,96^cc	»	; C. S. = 237,1	

Dans ces différents essais, il y eut toujours une résinification notable avec coloration foncée qui rendait le titrage très pénible. En opérant l'acétylation sous pression réduite, on évite en grande partie la résinification, mais le coefficient de saponification est alors trop faible.

Quatre mélanges en proportions connues de limonène, citral et citronellal furent ainsi composés :

Mélange I.

10 % de citral.
90 % de limonène.
Poids spéc. 0,8533 à 15°.
Déviation polarimétrique + 95°15′ à 17°.

Mélange II.

5 % de citral.
5 % de citronellal.
90 % de limonène.
Poids spéc. 0,8507 à 15°.
Déviation polarimétrique + 91°0′ à 20°.

Mélange III.

5 % de citral.
95 % de limonène.
Poids spéc. 0,8515 à 16°.
Déviation polarimétrique + 95°58′ à 18°.

Mélange IV.

5 % de citronellal.
95 % de limonène.
Poids spéc. 0,8535 à 15°.
Déviation polarimétrique + 97°45′ à 17°.

Dans le mélange IV, le limonène a un coefficient de saponification de 8,5 après acétylation. Les quatre mélanges furent soumis successivement à la saponification, à l'acétylation et saponification et à la méthode de Garnett.

	Saponification	Acétylation	Selon Garnett
Mélange I.	C. S. Moyenne = 10,2.	Moy. du citral % : 6,83.	5,58.
Mélange II.	» » = 5,29.	» » : 7,36.	7,57.
Mélange III.	» » = 4,01.	» » : 2,96.	2,41.
Mélange IV.	» » = 3,95.	» » : 4,89.	4,27.

Une essence de citron dans les mêmes conditions donna :

Saponification : nombre moyen C. S. = 10,67.
Acétylation : nombre moyen du citral % 5,90.
Selon Garnett : » » » 7,46.

De ces résultats, un fait ressort : c'est que les nombres obtenus par la méthode de Garnett sont moins élevés que ceux obtenus par acétylation directe ; ceci tient à ce que, après la réduction en solution acétique, il est nécessaire de laver jusqu'à neutralité complète et une partie des produits oxygénés est entraînée de cette façon. L'essai suivant le montre : un mélange de 5 % de citral, 5 % de citronellal et 90 % de limonène, dont le coefficient de saponification après acétylation était de 28,47, fut mélangé à deux fois son volume d'acide acétique cristallisable et lavé à fond; après une nouvelle acétylation, le coefficient de saponification n'était plus que de 24,18.

Si on compare les nombres obtenus et la teneur véritable en aldéhydes, on voit que les résultats sont trop éloignés de la vérité pour que cette méthode soit pratiquement applicable.

Tremaux a indiqué que l'on pouvait se servir de citral-dihydrosulfonate de sodium instable $C^9H^{17}(SO^3Na)^2CHO$ pour le dosage du citral; ce corps étant soluble, on sépare les parties non aldéhydiques par épuisement à l'éther, on les pèse, et par différence on a le citral.

J. Walther a indiqué un procédé de dosage du citral dans l'essence de citron par formation de la citraloxime. A cet effet, dix grammes environ d'essence (pesés exactement) sont chauffés avec une solution alcoolique de

chlorhydrate d'hydroxylamine de titre connu et un peu de bicarbonate de soude, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après trois quarts d'heure d'ébullition, on laisse refroidir et on titre la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine non entrée en réaction ; la différence avec le poids total donne la quantité combinée au citral d'où l'on déduit le citral lui-même. Les chimistes du laboratoire Schimmel avaient déjà eu recours à l'emploi de la citraloxime, ils la dosaient en titrant la quantité d'azote du produit d'après la méthode de Kjeldahl, mais les nombres obtenus n'étaient pas suffisamment exacts et le mode opératoire trop compliqué. Ils ont essayé la méthode préconisée par J. Walther et voici comment ils ont procédé :

1 gramme de chlorhydrate d'hydroxylamine nécessitait 142,84cc. de soude 1/10 normale correspondant à 98,99 de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Un mélange de 5 grammes de citral et 95 grammes de dipentène, analysé d'après les indications de Walther a donné :

1er dosage	6,04	% de citral
2e »	5,70	»
3e »	6,18	»

La différence marquée entre ces trois essais provient sans nul doute de l'action du bicarbonate de soude ; par ébullition, une partie se transforme en carbonate neutre qui met une certaine quantité d'hydroxylamine en liberté; celle-ci s'échappe avec l'acide carbonique dégagé par le réfrigérant à reflux, et au titrage elle entre comme hydroxylamine combinée, d'où augmentation apparente du citral. Une même solution de chlorhydrate d'hydroxylamine chauffée avec des quantités variables de bicarbonate de soude a donné des nombres qui concordent parfaitement avec l'hypothèse ci-dessus :

25cc de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine ont nécessité :

112,75cc	de soude ½ N au titrage à la température ordinaire.					
112,90	»	»	après 3/4 d'heure d'ébullition sans bicarbonate.			
113,85	»	»	»	»	avec 0,247 gr	bicarbonate.
110,95	»	»	»	»	» 0,426	»
104.35	»	»	»	»	» 0,450	»

Parry propose d'employer pour le dosage du citral, la transformation du citral en acide citrylidènecyanacétique due à Tiemann. Il réduit 200cc. d'essence de citron à environ 25cc par distillation dans le vide, les parties ainsi éliminées ne renfermeraient pas de quantité appréciable de citral Il agite ensuite 10cc. du résidu avec 5 grammes d'acide cyanacétique et 5 grammes de soude caustique dissous dans 30cc. d'eau, dans un ballon servant au dosage des aldéhydes par le bisulfite de soude ; il suffit ensuite de lire le nombre de cc. de l'essence qui ne s'est pas dissoute pour en déduire le citral, car l'essence concentrée a une densité très voisine de celle du citral. La teneur moyenne en citral serait, d'après Parry de 5 à 6 %, et plusieurs observations faites sur une même essence ne différeraient pas de plus de 0,2 %. Mais tous ces essais n'ont été faits que sur des essences de citron et non pas sur des mélanges de terpènes et de citral de titre connu, ce qui ne donne pas une valeur absolue de la méthode.

Soldaini et Berté dosent les aldéhydes de l'essence de citron au moyen du bisulfite de potasse au lieu de bisulfite de soude. Ils mesurent 5cc. d'essence au moyen d'une pipette graduée en 1/40e de cc. dans un ballon portant sur le côté une tubulure recourbée vers le haut, et dont le col est étiré de façon à pouvoir être relié avec la pipette au 1/40e de cc. ; l'essence est chauffée légèrement avec 25cc. d'une solution saturée de bisulfite de potasse renfermant un peu d'acide sulfureux, et on agite constamment ; le temps de chauffe est de dix minutes, on laisse refroidir, et on chauffe à nouveau cinq minutes. Après refroidissement complet on introduit de l'eau dans l'appareil par la tubulure latérale, de façon à faire monter dans la pipette la partie de l'essence non combinée ; quand l'opération est finie, on laisse reposer et on lit le volume occupé, d'où l'on déduit la quantité pour cent en volume, du citral ; on peut ramener au pourcentage en poids, en tenant compte du poids spécifique.

D'après Soldaini et Berté, l'addition d'essence de térébenthine se reconnaîtrait à ce que le liquide aqueux

conserve un aspect laiteux même après vingt quatre heures de repos. Le mélange d'essence de térébenthine et d'orange donnerait un précipité floconneux rouge-orange à la surface de la couche huileuse.

Aucune des méthodes proposées pour le dosage du citral dans l'essence de citron, ne donne de résultats assez rigoureux et exacts pour être employée, aussi le champ des recherches sur ce sujet reste-t-il toujours ouvert.

L'essence de citron, outre son emploi dans la fabrication des sirops, liqueurs et limonades, trouve un débouché important dans la parfumerie. Mélangée par exemple avec les essences de romarin, de girofle, de carvi, etc.. elle donne des produits d'odeur agréable; n'oublions pas de noter aussi qu'elle entre pour une grande part dans la préparation des eaux de Cologne. Il faut bien se garder de parfumer les graisses avec cette essence, car elle leur communique une tendance à rancir.

L'industrie prépare des essences de citron concentrées, dites sans terpènes, qui, sous un très petit volume, représentent une grande quantité de parfum; outre leur côté pratique (diminution de transport et d'emballage appréciable pour les exportations), ces essences possèdent l'avantage de ne pas communiquer à certains produits de traces de térébenthine que l'on retrouve même avec des essences pures, et elles sont d'une conservation plus facile.

Les essences de citron solubles, que l'on fabrique depuis quelques années déjà, ont trouvé un accueil très favorable auprès des fabricants de sirops, liqueurs et limonades.



Citraptène ou Camphre de Citron

---

2 kil. 500 de citron au zeste, concentrés dans le vide jusqu'à départ complet des terpènes, ont donné 200 gr. d'un produit jaune très foncé. Après refroidissement, le tout s'est pris en une masse semi-fluide par suite de la production de petits cristaux, en forme d'aiguilles très fines, réunis en houppe.

Ces cristaux ont été séparés du citron concentré, par filtration à la trompe, sur une plaque de porcelaine. Le produit ainsi obtenu, après que tout le liquide a disparu, est formé d'une masse assez compacte, colorée très légèrement en jaune clair et possédant une consistance cireuse. Son point de fusion n'est pas bien déterminé : une partie commence à fondre aux environs de 80° et la presque totalité devient liquide à 123°, avec toutefois un noyau non fondu.

Afin de déterminer si l'on a affaire à un corps homogène ou à un mélange plus ou moins complexe, le citraptène brut est traité par 250 centimètres cubes d'alcool à 95° bouillant et la solution obtenue est filtrée chaude. Le résidu qui se trouve sur le filtre a une couleur gris ardoisé très claire ; il est lavé à fond avec de l'alcool bouillant et mis à sécher à l'étuve.

Le corps ainsi obtenu (A), chauffé, ne fond pas ; il ne se volatilise pas non plus ; mais il se décompose en se boursouflant beaucoup, et après calcination au rouge vif au chalumeau, la partie qui reste est grisâtre. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle se dissout partiellement et la solution examinée à la flamme avec un fil de platine donne la coloration violette du potassium. La recherche du calcium dans la solution, par l'oxalate d'ammoniaque, après neutralisation et acidification à l'acide acétique, a donné un résultat négatif. La fraction insoluble dans l'acide chlorhydrique est jaune brun, c'est probablement

de l'oxyde de fer calciné. Cette portion du citraptène insoluble dans l'alcool, se composerait donc de sels de potassium et de fer, les citrates sans doute.

La solution alcoolique du citraptène, clarifiée par filtration, donne en se refroidissant un dépôt blanc, inodore, assez abondant (B). Il est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool froid et séché. Chauffé légèrement dans une capsule, il commence d'abord par fondre, puis il se volatilise avec l'odeur particulière aux acides gras solides, tels que l'acide stéarique; si l'on chauffe plus fort, il se volatilise entièrement en se décomposant un peu, mais il ne laisse pas de résidu solide. Son point de fusion n'est pas bien déterminé; à 76°, il se produit un léger commencement de fusion qui s'accentue et devient plus prononcé vers 82°, mais la masse ne se fond pas complètement.

Les eaux mères de l'opération précédente donnent, par évaporation spontanée, un corps cristallisant en aiguilles très fines; le tout est jeté sur filtre, lavé à l'alcool et séché. La matière ainsi séparée (C), forme une masse soyeuse, blanche, sans odeur appréciable. En chauffant, elle commence d'abord par fondre, puis la température s'élevant, elle se volatilise en se décomposant partiellement, et par calcination au rouge sombre, tout résidu disparaît. Son point de fusion très net est situé à 142-143°.

Les eaux mères précédentes donnent à nouveau par évaporation un précipité (D) qui fond à 143°, 5. Une cristallisation de ces nouvelles eaux mères donne un produit fondant à 145° (E).

Jusqu'ici, on voit, d'après le point de fusion, que les fractions (C), (D), (E) sont formées en majeure partie par un même constituant fondant à 145°.

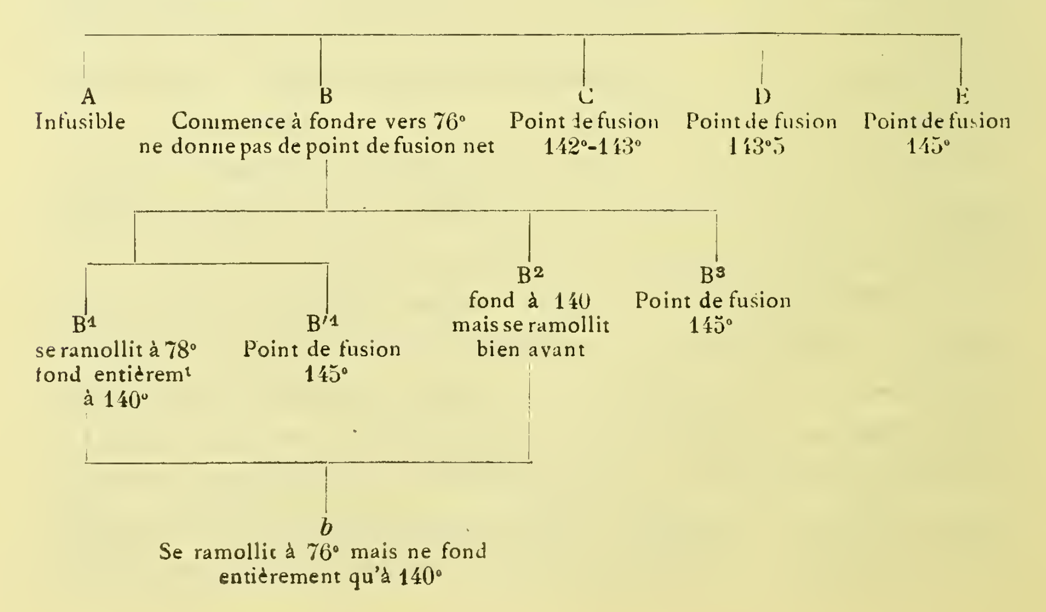
La partie (B), qui n'a pas donné un point de fusion bien net, est dissoute à nouveau dans l'alcool et mise à cristalliser afin d'effectuer encore un fractionnement. Cette solution possède une très belle fluorescence bleue. Par refroidissement, il se produit un précipité floconneux (B^1) avec un dépôt léger et soyeux sur les parois du cristallisoir; tandis que, au fond, il s'est formé un

certain nombre d'aiguilles très bien cristallisées (B'1). assez grosses, longues d'un centimètre à un centimètre et demi, colorées en jaune pâle, bien que la solution d'où elles ont cristallisé soit absolument incolore. Leur point de fusion est à 145°. Le précipité floconneux obtenu (B1) ne possède pas de point de fusion fixe ; il commence à se ramollir à 78° et chauffé jusqu'à 140°, il n'a pas donné une fusion nette.

Les eaux mères de la solution précédente donnent par évaporation un précipité blanc (B2), qui renferme quelques cristaux jaunes. Les parties blanches séparées présentent un point de fusion de 141° ; mais elles se ramollissent bien avant cette température. Les nouvelles eaux mères donnent un précipité (B3) dont le point de fusion est situé à 145°.

Afin de déterminer d'une façon plus précise le composé qui commence à fondre aux environs de 80°, les parties (B1) et (B2) sont réunies, dissoutes dans l'alcool et mises à cristalliser. Le précipité obtenu (*b*) à l'état humide est gélatineux, sec, il ne donne pas encore de fusion bien franche ; il se ramollit à 76°, une partie fond vers 78-80°, mais le tout n'entre en fusion complète que vers 140°. Le précipité est trop peu abondant pour essayer une nouvelle séparation par cristallisation.

Si nous réunissons ces résultats dans un tableau, nous aurons :



Ces résultats nous permettent de conclure que le produit appelé citraptène ou camphre de citron n'est pas un composé unique, mais bien la réunion de différents corps: un sel organique infusible et une partie hétérogène fusible.

Cette dernière est elle-même formée en majeure partie d'un composé fondant à 145° et d'un autre dont le point de fusion se trouverait vers 76°; ce dernier n'existerait dans le citraptène qu'à l'état de traces.

Ce qui distingue encore ces deux composés, c'est que celui qui fond à 145° cristallise très facilement en petites aiguilles prismatiques, tandis que l'autre se précipite toujours de ses solutions alcooliques à l'état amorphe, et gélatineux quand il est humide.

Nous reviendrons sur l'étude chimique de ce composé.



L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES

sur les

ESSENCES D'ORANGES & DE MANDARINES

Les essences d'oranges comprennent deux variétés qui se différencient par leur origine ; l'*essence d'oranges douces* ou *essence de Portugal,* fournie par les fruits du *Citrus aurantium* R. et l'*essence d'oranges amères* fournie par les fruits du *Citrus bigaradia* R. Elles sont toutes les deux retirées des zestes des fruits frais par des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour l'essence de citron. (Voyez page 30).

Parmi les centres de culture d'orangers les plus importants, il faut citer la Sicile, la Sardaigne, la région centrale méridionale de l'Italie et la région de l'Adriatique du Sud, puis viennent le Latium, la Toscane, la province de Naples, la Ligurie, etc. ; le Midi de la France entre aussi pour une légère part dans la production des oranges.

ESSENCES D'ORANGES

Par expression des zestes d'oranges douces, on obtient un liquide de couleur jaune plus ou moins foncé. Il est trouble lorsqu'on vient de le fabriquer, car il est souillé par de l'eau et des matières protéiques et mucilagineuses entraînées par l'essence. Afin de le clarifier, on le laisse reposer quelque temps et on filtre.

Son odeur rappelle en tous points celle du fruit, mais avec une concentration plus grande et pour quelqu'un qui n'est pas exercé à manipuler les huiles essentielles, il est préférable de le diluer dans l'alcool : le vrai parfum de l'orange ressort de cette façon très nettement.

Sa saveur lorsqu'on n'en prend qu'une quantité très minime est plutôt agréable, légèrement piquante et amère.

Comme pour l'essence de citron, la rectification à la vapeur d'eau lui est nuisible, elle lui enlève toute sa finesse et détruit une partie de son parfum caractéristique ; en outre, sa conservation devient très difficile et il ne tarde pas à perdre presque tout à fait son odeur d'orange pour faire place à un produit de saveur fade.

L'essence au zeste est elle-même d'une conservation délicate ; l'air et la lumière agissent comme agents oxydants sur une partie de ses constituants et elle prend à la longue une forte odeur de térébenthine, en même temps qu'il se forme des dépôts résineux. On évite ces inconvévients en tenant l'essence dans des bouteilles toujours pleines, fermées hermétiquement et placées à l'abri de la lumière.

Ses propriétés physiques varient dans des limites assez restreintes ; la densité est de 0,848 à 0,852 à 15°. La solubilité dans l'alcool à 90° n'est pas complète par suite de la présence de substances cireuses que l'essence a entraînées pendant la fabrication, mais par le repos ces matières insolubles se déposent et, dans aucun cas, il ne doit se former de gouttelettes huileuses.

Le pouvoir rotatoire oscille entre + 96° et + 98° à 20° : cette essence possède le pouvoir rotatoire le plus élevé de toutes les huiles essentielles et elle présente encore cette particularité, c'est qu'il varie beaucoup avec la température ; aussi, quand on a des déterminations à faire, faut-il toujours noter avec soin la température à laquelle on opère.

Il est d'usage de rapporter les résultats trouvés à la température de 20°. Entre les températures de + 10° à + 20°, le pouvoir rotatoire subit une variation de 14'.5 par degré centigrade et de 13',2 entre + 20° et + 30°.

Pour les températures situées au-dessous de 20°, il faut diminuer le nombre trouvé d'autant de fois 14',5 qu'il y a de degrés de différence entre la température à laquelle on a opéré et + 20°; pour les températures au-dessus de + 20°, on ajoute au contraire autant de fois 13',2 qu'il y a de degrés au-dessus de + 20°; on obtient ainsi le résultat calculé à + 20°.

Une étude entreprise par *Mesnard* nous donne une idée de la formation de l'essence dans le fruit; quand celui-ci est encore jeune, on trouve dans toute son épaisseur des cellules oléifères répandues en assez grand nombre; l'écorce renferme de la chlorophylle. L'essence s'accumule dans les cellules, mais elle est mélangée au tanin donnant une réaction verte avec le perchlorure de fer. Quand le fruit approche de sa maturité, les cellules oléifères sont rejetées progressivement vers la surface externe du fruit avec la chlorophylle et le tanin, qui devient huileux, émigre dans les cellules du mésocarpe.

D'après les expériences de *Wallach*, l'essence d'oranges est formée pour la majeure partie par du *limonène droit* (environ 90 %); c'est le seul carbure présent; aussi quand on veut préparer du d-limonène pur, s'adresse-t-on à cette essence. Ce carbure bout à 175-176° à la pression ordinaire, sa densité à 15° est de 0,8464; le tétrabromure fusible à 104-105° est son dérivé caractéristique; il forme un dichlorhydrate fusible à 50°.

La plus grande partie des composés oxygénés de l'essence d'orange est formée d'aldéhydes que l'on sépare facilement par agitation avec du bisulfite de soude; parmi ces aldéhydes le *citral* se caractérise très bien.

Flatau et *Labbé* ont étudié plus avant l'essence d'oranges douces; en l'agitant avec le bisulfite de soude, ils ont observé la formation d'une combinaison double qui, en dehors du citronellal, leur donna un aldéhyde possédant l'odeur spéciale des oranges. Une partie d'essence débarrassée de terpènes fut saponifiée et la solution alcaline saturée par un acide fort donna un acide liquide non saturé, renfermant probablement vingt et un atomes de carbone. Cet acide, ainsi que son éther éthylique,

sont peu solubles dans l'alcool ; en se basant sur cette propriété, on le retire de l'essence même dont on a enlevé 95 % des parties les plus volatiles. Cet éther, qui se présente à l'état de poudre après sa précipitation par l'alcool, fond à 64-65° et se caractérise par son odeur agréable d'orange.

Ernest-J. *Parry* donne aussi une étude qu'il a faite sur cette essence. Il commence d'abord par éliminer les terpènes par distillation sous pression réduite; il obtient 6 % de résidu qu'il traite par le bisulfite de soude jusqu'à disparition complète de tous les aldéhydes ; ceux-ci, mis en liberté, étaient formés en grande partie de citral identifié par l'acide citryl-β-naphto-cinchoninique et d'un aldéhyde à forte odeur d'orange. La partie débarrassée des aldéhydes est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué pour enlever les composés basiques, puis saponifiée par une solution alcoolique de potasse ; les alcools, après séparation, devaient être au nombre de deux, sinon trois ; une petite portion bouillant à 199-200° donna du citral par oxydation et avec l'acide acétique un composé à odeur de bergamote. On avait donc affaire à du linalol. La solution alcaline des acides par acidification laissa monter à la surface un acide dont le sel d'argent renfermait 39,4 % d'argent. Parmi les acides solubles, l'acide butyrique fut caractérisé par son sel de calcium et par formation de butyrate d'éthyle ; l'auteur croit aussi à la présence d'acides de la série caproïque ou caprylique.

Dans une communication précédente, *Parry* indique qu'il traite 1500cc. d'essence d'oranges douces dont il enlève les terpènes par distillation ; le résidu est agité avec une solution alcaline d'acide cyanacétique pour éliminer les aldéhydes, la partie restante possède une forte fluorescence ; par agitation avec l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un corps très fluorescent à odeur de fleurs d'orangers, qui serait selon lui de l'anthranilate de méthyle. La présence de ce corps a été confirmée par des recherches faites par ailleurs.

Les chimistes de la Maison Schimmel ont fait une étude

approfondie de l'essence d'oranges douces. L'essence qu'ils ont employée pour leurs recherches avait les propriétés suivantes: densité = 0.851 à 15°; pouvoir rotatoire à 20° = + 96°5; indice de réfraction 1,47245; résidu de l'évaporation 2,29 %. L'opération a porté sur 42k,8. Les terpènes ont été éliminés et il est resté pour les recherches 530gr seulement de produit. Ces 530gr. traités par le bisulfite de soude ont donné un aldéhyde dont les propriétés étaient: densité = 0,828 à 15°; pouvoir rotatoire ± 0°; $n_{D\ 22°}$ = 1,4273; point d'ébulition 207-209° sous 750mm avec une légère décomposition. Avec la β-naphtylamine et l'acide pyruvique, il se forma un acide naphtocinchoninique blanc fusible à 237°. Par oxydation avec l'oxyde d'argent humide, cet aldéhyde fournit un acide saturé fondant à 30°, de densité 0,895 à 30°; son indice de réfraction $n_{D\ 30°}$ = 1,43078, son point d'ébullition 267-269° sous 753mm et 169-171° sous 18mm. De ces propriétés et de l'analyse du sel d'argent, on a conclu à la présence d'acide caprique normal. L'aldéhyde primitif est donc le décylaldéhyde normal $C^{10}H^{20}O$. Par contre, la présence du citral ne fut pas constatée. La partie de l'essence non aldéhydique fut saponifiée et de la solution alcaline on put retirer un acide possédant les propriétés suivantes: densité = 0,921 à 15°; point de fusion, + 15°; point d'ébullition 236-237° à 762mm de pression. Le brome ne donna pas de produits d'addition. Le sel d'argent renfermait 42,52 et 42,96 d'argent, ce qui conduisit à l'acide caprylique. Aucun autre acide ne fut découvert.

Par action de l'anhydride phtalique sur l'essence saponifiée, les alcools furent éthérifiés et la partie non combinée donna par distillation sous 22mm de pression :

1°	71- 91°........	9gr,5	densité	0,853	à 15°	P. R.	+ 67°53′	à 20°
2°	91- 99°........	20,5	—	0,863	—	—	+ 27°	—
3°	99-100°........	67	—	0,875	—	—	+ 20°1′	—
4°	100-101°........	69	—	0,883	—	—	+ 30°0′	—
5°	101-106°........	68	—	0,896	—	—	+ 43°53′	—
6°	106-113°........	74	—	0,925	—	—	+ 69°47′	—
7°	113-120°........	55	—	0,924	—	—	+ 50°38′	—
	Résidu....	10						
		373gr.						

Des fractions de 2 à 5, on a retiré du linalol pur après plusieurs rectifications. Les constantes étaient : densité = 0,869 à 15°; pouvoir rotatoire = + 16°55′ à 20°; $n_{D\ 20°}$ = 1,46219; point d'ébullition sous 12mm = 86°, sous 760mm = 198-200°. L'oxydation par le mélange chromique a fourni du citral.

Par une forte réfrigération les parties 6 et 7 se sont solidifiées. Les cristaux ainsi obtenus étaient formés de d-terpinéol; ils avaient les propriétés suivantes : point de fusion, 38 à 40° ; densité à l'état de surfusion à 15° 0,938 ; $n_{D\ 20°}$ = 1,48102 ; point d'ébullition 219-221°; déviation + 89°15′ à 25°. Avec le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique , ils ont donné du nitrosochlorure de terpinéol fondant à 113°, lequel traité par la pipéridine fondant à 154°-155°. Après plusieurs jours de contact avec du carbanile fut obtenue la terpénylphényluréthane fondant à 111-112°.

Les alcools combinés à l'anhydride phtalique furent mis en liberté par saponification, rectifiés et fractionnés sous 12mm. Presque tout distille de 98 à 101°, la densité est de 0,840 et le pouvoir rotatoire nul. L'odeur rappelle celle de la rose et du citronellol. L'acide formique concentré est inactif. L'isocyanate de phényle a donné une phényluréthane fondant à 62-64° dont l'analyse conduit à des nombres correspondant à $C^{16}H^{25}O^{2}Az$. L'oxydation donne tout d'abord un aldéhyde, puis un acide solide reconnu comme acide pélargonique. L'alcool en question est donc l'alcool nonylique.

De ce travail on peut donc conclure à la présence dans l'essence d'oranges douces :

1° De l'aldéhyde décylique ;
2° Du d-terpinéol ;
3° Du d-linalol (coriandrol) ;
4° De l'alcool nonylique ;
5° De l'acide caprylique à l'état d'éther.

Nos connaissances chimiques sur cette essence se bornent à ces données; on voit qu'elles sont assez complètes et la petite proportion dans laquelle entrent les constituants actifs laisse à la fraude un champ d'opé-

ration assez vaste. Nous allons voir quelles sont les principales falsifications et les moyens de les découvrir.

Les adultérants les plus employés sont l'essence de citron, l'alcool, l'essence de térébenthine et principalement les terpènes d'essence d'oranges ou de citron, depuis que se fabriquent les essences déterpénées.

L'essence de térébenthine se découvre assez facilement par la détermination du pouvoir rotatoire ; en effet l'essence de térébenthine déviant à gauche, les plus petites quantités qu'on introduira dans une essence d'oranges auront pour effet d'abaisser le pouvoir rotatoire. Si l'on veut avoir une preuve plus convaincante de la fraude, il suffit de distiller une certaine quantité d'essence et de recueillir les premières fractions; l'essence de térébenthine ayant un point d'ébullition très bas, s'y trouvera presque tout entière ; de l'examen du pouvoir rotatoire, qui sera lévogyre pour l'essence de térébenthine française ou faiblement dextrogyre pour l'essence américaine, on conclura à la falsification. Si l'on avait encore quelques doutes, il suffirait de préparer le nitrosochlorure de pinène et avec celui-ci des composés caractéristiques tels que la pinènenitrolbenzylamine ou la pinènenitrolpipéridine.

Quant à la falsification par l'essence de citron ou par les terpènes d'essence d'oranges, on aura encore recours au polarimètre pour les déceler. L'essence de citron amènera une diminution du pouvoir rotatoire tandis que les terpènes d'oranges l'élèveront.

Tous ces différents adultérants n'agissent que très peu sur la densité et l'on pourrait arriver à préparer un mélange dont le pouvoir rotatoire resterait dans les limites prévues. Dans ces conditions, il suffit d'opérer par distillation, le pouvoir rotatoire des premières fractions indiquera toujours la fraude.

L'addition d'alcool se reconnaît à une diminution de la densité ; de plus, en versant de l'essence goutte à goutte dans l'eau, l'essence pure forme des gouttelettes rondes qui restent bien transparentes tandis que s'il y a de l'alcool l'eau devient louche et l'essence perd sa

transparence. Dans tous les cas l'essai par distillation fractionnée est préférable si l'on a assez d'essence, car la différence entre les points d'ébullition de l'alcool et de l'essence étant très élevée, la séparation s'opère très facilement.

Soldaini et *Berté* donnent pour l'examen des essences d'oranges douces les propriétés suivantes : densité à 15°, de 0,847 à 0,853 ; pouvoir rotatoire à 20° de + 96 à + 98°; par distillation fractionnée la rotation du distillat est toujours supérieure de 1° à la rotation directe, plus souvent de deux degrés et même de trois. Le distillat doit être neutre au réactif de *Schiff*; sur l'essence celui-ci doit donner une légère coloration. Le point d'ébullition doit être de 79-81° sous pression réduite (20-30^{mm}) et 173-174° à la pression ordinaire. Il faut voir la manière dont se comportent les essences vis-à-vis de certains réactifs: chloroforme bromé, bisulfite de soude, réactif de Schiff, acide nitrique fumant, etc. Ce dernier, en détruisant l'essence, permet de déceler la présence d'essence minérale.

D'après *Ogston* et *Moore* dans la grande majorité des cas, le poids spécifique varie de 0.848 à 0.850 et le pouvoir rotatoire de + 96 à + 99°. Sur soixante-dix échantillons examinés en 1899-1900, il n'y en avait que trois dont la densité variait de 0,850 à 0,851, mais le pouvoir rotatoire restait dans les limites ci-dessus. Quand on distille à la pression ordinaire les dix premiers pour cent d'une essence pure, ceux ci ont un pouvoir rotatoire plus grand que celui de l'essence primitive d'au moins 1°. La moyenne des élévations pour la saison a été de 1°,6 (minimum 1°,1, maximum 2°,5). Quand une essence donne pour les dix premiers pour cent distillés une augmentation inférieure à 1°, on peut conclure à la présence d'essence de citron ou de terpènes.

L'essence d'oranges amères, au point de vue de ses propriétés, diffère peu de l'essence d'oranges douces, la densité est la même et le pouvoir rotatoire descend un peu plus bas et peut varier de + 92 à + 98°. L'odeur et la saveur sont à peu près les seules propriétés qui les distinguent.

Au point de vue commercial l'essence d'oranges amères est très peu importante.

Suivant J. *Parry*, l'essence d'oranges Jaugérines est tout à fait différente des deux variétés précédentes, sa densité à 15°,5 est de 0,8589 et son pouvoir rotatoire + 70°47′. Placée dans un mélange réfrigérant, elle donne un précipité de petites aiguilles jaunes qui fondent à 70°.

ESSENCE DE MANDARINES

La mandarine serait selon de *Luca* le fruit du *Citrus bigaradia sinensis* et du *Citrus bigaradia myrtifolia*; mais d'après *Sawer* et F. v. *Müller*, ce serait le *Citrus nobilis Loureiro*.

Par expression de son écorce, on retire une huile essentielle à parfum très délicat. Cette essence possède une belle couleur jaune et une légère fluorescence bleue que l'on remarque mieux en la diluant dans l'alcool. On la prépare en Algérie, dans le midi de l'Italie et en Sicile. Sa densité peut varier de 0,854 à 0,858, et son pouvoir rotatoire de + 65 à + 75°.

Des essences de mandarines distillées à Porto-Alegre (Brésil) avaient les propriétés suivantes : densité, 0,8515 et 0,851 ; pouvoir rotatoire, + 74°16′ à 17°20′ à 16°.

L'essence de mandarines commence à bouillir à 175°. S. de *Luca* a trouvé un terpène bouillant à 178° et formant un chlorhydrate solide avec l'acide chlorhydrique. La partie bouillant entre 175° et 177° en solution dans l'acide acétique fournit par action du brome un tétrabromure fondant à 104-105° ; elle donne aussi un dichlorhydrate de dipentène fondant à 49°. La majeure partie des autres produits est formée de d-limonène.

L'essence de mandarines renferme aussi du citral.

Si on fait bouillir les fractions qui renferment les aldéhydes avec de la β-naphtylamine et de l'acide pyruvique, on obtient un précipité jaune. Ce produit ne présente pas de point de fusion bien net, il commence à fondre

vers 197° et ne devient complètement liquide qu'à 222°. L'essence de mandarines renferme donc très probablement deux alhéhydes ; le citral et le citronellal.

D'après *Flatau* et *Labbé*, l'essence de mandarines serait composée de 98 % de limonène, de traces de citral et d'environ 1 % du même éther insoluble dans l'alcool qui se trouve dans l'essence d'oranges douces.

Il a été montré que la base fluorescente de cette essence est l'éther méthylique de l'acide méthylanthranilique. Voici comment on opéra : 5kgr. d'essence de mandarines furent agités avec de l'acide sulfurique, et on isola 36gr d'un produit basique distillant à 130-131° sous 13mm. Sa densité était de 1,120 à 15° et son point de fusion 18°,5-19°,5 ; son odeur ressemble à celle de l'anthranilate de méthyle et il a la propriété de donner des sels et des sels doubles.

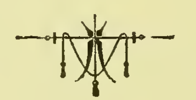
L'acide iodhydrique donne de l'iodure de méthyle, et il est saponifié par la potasse caustique alcoolique, de cette solution alcaline, l'acide acétique précipite l'acide anthranilique. Cet acide fond à 179° et se dédouble vers 160-170° en présence d'acide chlorhydrique en acide carbonique et méthylaniline ; il donne comme l'acide de synthèse l'acide nitrosométhylanthranilique fondant à 128°, l'acide acétylméthylanthranilique fondant à 186° et l'acide benzoylméthylantranilique fondant à 161°.

L'essence de mandarines n'est pas, elle aussi, à l'abri des falsifications. L'agent adultérant le plus employé est l'essence d'oranges amères ; l'essence de térébenthine, l'alcool, l'essence de citron s'emploient aussi. Comme pour l'essence d'oranges douces, on vérifiera la pureté par l'examen polarimétrique et par distillation fractionnée suivie de la détermination du pouvoir rotatoire des premières parties du distillat. L'essence de térébenthine aura pour effet d'abaisser le pouvoir rotatoire, tandis que les essences d'oranges l'augmentent.

Avec les essences d'oranges comme avec les autres essences de fruits d'hespéridées, on fabrique des essences concentrées et des essences déterpénées. L'essence

d'oranges douces sans terpènes possède une densité de 0,893 à 0,895 et un pouvoir rotatoire voisin de + 13°. L'effet de la disparition des terpènes est donc d'élever considérablement la densité et d'abaisser le pouvoir rotatoire. L'essence en est rendue soluble dans l'alcool à 70°.

Le rapport de concentration de l'essence déterpénée à l'essence ordinaire est d'environ 1 à 30. Ces essences présentent le grand avantage d'une entière solubilité, d'une conservation beaucoup plus facile, elles représentent une très grande puissance de parfum sous un poids très restreint, puisque 1$^{kgr.}$ de ces essences est généralement équivalent à 30$^{kgr.}$ d'essence ordinaire.



L'ÉTAT DE NOS CONNAISSANCES

sur

L'ESSENCE DE BERGAMOTE

Le bergamotier (*Citrus Bergamia Risso*) fait partie de l'importante famille des Aurantiacées ou Hespéridées, avec le citronnier (*Citrus Limonum Risso*), le cédratier (*Citrus medica Risso*), le limettier (*Citrus medica*, var. *acida Brandis*, et *Citrus Limetta Risso*), le mandarinier (*Citrus madurensis Loureiro*) et l'oranger (*Citrus Aurantium Risso* et *Citrus Bigaradia Risso*).

Les bergamotiers ne sont cultivés qu'en Calabre et le centre principal de production est Reggio, tandis que les citronniers et les orangers sont aussi bien cultivés en Sicile que dans l'Italie continentale. La culture du bergamotier semble avoir été entreprise bien plus tard que celle des autres Hespéridées ; on ne trouve guère mention de l'essence que vers la fin du dix-septième siècle. Le mot bergamote viendrait du turc *Ber-àr ma di*, ce qui veut dire « princesse des poires », et non pas de la ville de Bergame (Lombardie) où l'on ne cultive pas d'arbres de cette famille. Pour l'importance des plantations des bergamotiers en Italie, nous prions les lecteurs de vouloir bien se reporter au tableau qui a été publié à la page 30, à propos de l'étude sur l'essence de citron.

La bergamote est le fruit du *Citrus Bergamia Risso*. Elle se présente sous une forme ronde assez régulière et sa coloration tire sur le vert. C'est de l'écorce de ce fruit qu'on retire l'essence de bergamote ; les moyens employés pour son extraction sont identiques à ceux que l'on applique à l'essence de citron et que nous avons déjà décrits.

Cependant pour une grande partie des bergamotes,

celles qui se présentent sous une forme bien régulière, on opère l'extraction de l'essence à l'aide de machines. Ces machines ont pour but de déchirer la surface du fruit. et l'essence qui est mise en liberté par suite de la rupture des cellules est aussitôt absorbée par des éponges. Comme on peut s'en rendre compte, c'est la reproduction fidèle du travail effectué par les ouvriers dans le procédé d'extraction dit « à l'éponge » *(Processo a la spugna).* Ces machines sont d'une construction assez ingénieuse, mais un peu trop compliquée; un grand reproche à leur faire, c'est de ne permettre le traitement que des fruits d'une forme bien ronde: les bergamotes un peu déformées et les citrons doivent être travaillés à la main.

L'essence obtenue des procédés par expression est appelée *essence de bergamote au zeste;* elle se classe en première ligne par la suavité, la fixité, la force et la qualité de son parfum.

L'essence de bergamote distillée est de qualité tout à fait inférieure; elle doit être considérée plutôt comme un sous-produit, car on n'emploie dans sa fabrication que des résidus provenant de l'essence au zeste, les fruits avariés ou tombés avant maturité. en un mot tout ce qui est impropre pour la bergamote au zeste.

L'essence de bergamote au zeste est un liquide le plus souvent coloré en vert, quelquefois en brun verdâtre. Son odeur est très agréable; elle laisse au goût une saveur amère, un peu brûlante. Sa densité est comprise entre 0,882 et 0,886. limites assez restreintes; le pouvoir rotatoire au contraire peut varier de $+ 8^{o}$ à $+ 20^{o}$; la lecture dans un tube de 100 millimètres est parfois assez pénible à faire par suite de la couleur de l'essence et l'on est souvent obligé d'avoir recours à un tube de 50 millimètres et même de 20 millimètres; naturellement, dans ce cas-là, on ramène la valeur de la déviation à celle que l'on obtiendrait pour un tube de 100 millimètres en multipliant les nombres obtenus soit par 2, si l'on a pris un tube de 50 millimètres, soit par 5, si l'on a pris un tube de 20 millimètres.

La solubilité dans l'alcool varie avec les essences ; certaines d'entre elles sont solubles dans l'alcool à 80°, tandis que d'autres donnent un trouble et même un dépôt; cette différence provient probablement de la présence de matières cireuses, de paraffines, entraînées au moment de l'expression et qui rendent la solution incomplète. Ces produits, qui sont fixes, forment en grande partie le bergaptène ; du reste, en évaporant de l'essence dans une capsule au bain-marie, on trouve toujours un résidu compris entre 5 et 6 % du poids de l'essence évaporée. Dans tous les cas, une essence doit toujours se dissoudre dans un demi et même parfois un quart de volume d'alcool à 90° et, par addition subséquente d'alcool, la solution doit rester limpide.

L'essence de bergamote distillée présente des propriétés tout à fait différentes de la précédente. Elle est complètement incolore, sa densité est beaucoup plus faible et oscille entre 0,865 et 0,875; son pouvoir rotatoire est plus élevé, mais sa contenance en éthers est presque nulle et dépasse rarement 6 à 10 %.

La composition de l'essence de bergamote est assez bien connue. La présence du limonène y a été montrée par *Wallach*, *Bertram* et *Walbaum*, *Semmler* et *Tiemann*, par la formation de son tétrabromure fusible à 105°. Le dipentène fut caractérisé par *Wallach* à l'aide du tétrabromure fusible à 124-125°; il commença d'abord par fractionner l'essence par distillation. La partie passant de 180 à 190°, tout en absorbant du brome, ne donna pas de bromure solide, mais, par un nouveau fractionnement, la partie distillant à 190° donna le tétrabromure de dipentène. Cette caractérisation ne permet pas d'affirmer que le dipentène existait déjà dans l'essence primitive, de même que la remarque de *Semmler* et *Tiemann* que les fractions bouillant à 17° au-desus du point d'ébullition du limonène donnent un tétrabromure de dipentène.

L'acétate de linalyle ou éther acétique du linalol fut découvert presque au même moment par *Semmler* et *Tiemann* et par *Bertram* et *Walbaum* Les acétates de linalyle retirés des essences de bergamote et de lavande

possèdent, d'après *Tiemann* et *Semmler*, les propriétés suivantes :

Point d'ébullition.............	95-105° sous 15^{mm}	; D20° = 0,8951
— —	97-105° —	; D20° = 0,8972

Des observations faites par *Bertram* et *Walbaum* d'un côté et par *Campolo* d'un autre, il résulte que l'acétate de linalyle se trouve dans la proportion d'environ 38 % de l'essence. Ce sont en effet les nombres que fournit une essence pure de bonne qualité.

La présence du linalol gauche fut démontrée également, ainsi que celle de produits non encore déterminés qui concourent à la formation de l'odeur caractéristique de l'essence de bergamote.

L'essence de bergamote renferme en outre un composé inodore, solide, appelé bergaptène, mentionné pour la première fois par *Heyer*, pharmacien à Braunschweig, sous le nom de « camphre de bergamote » et qu'il obtenait par refroidissement de l'essence. *Crismer* a constaté à nouveau la présence de ce stéaroptène et l'étude en a été entreprise par *Pomeranz*.

Le bergaptène cristallise en belles aiguilles incolores, soyeuses et insipides. Ses vapeurs, lorsqu'on le chauffe, sont aromatiques ; son point de fusion se trouve situé à 188°. C'est l'éther monométhylique d'une dioxycoumarine dérivée de la phloroglucine. Traité par l'iodure de méthyle et la potasse caustique alcoolique, il donne de l'acide méthylbergapténique et son éther méthylique. Le bergaptène est donc l'anhydride interne de l'acide bergapténique.

La valeur commerciale d'une essence de bergamote se déduit généralement de la teneur en éther acétique du linalol. Il a été reconnu que la quantité d'acétate de linalyle croît avec la maturité des fruits qui ont servi à fabriquer l'essence. Voici d'ailleurs des résultats obtenus avec divers échantillons d'authenticité garantie :

	Pourcentage en éthers	Pouvoir rotatoire l = 100^{mm}.
Essence provenant de fruits verts..............	31.01	+ 12°
— — — à moitié mûrs.....	33,24	+ 17° 18′
— — — trop mûrs.........	44	—
— — — tombés avant leur matûrité.........	25	—

Comme nous l'avons vu, la quantité d'éthers contenus dans une bonne essence de bergamote est, suivant *Bertram* et *Walbaum*, de 38 %. *Campolo*, professeur à l'Ecole d'agriculture de Portici, est arrivé aux nombres limites 37,6 et 39,9 %, en opérant sur cinq échantillons de pureté et d'origine contrôlées.

Il est certain qu'une grande partie du parfum caractéristique de l'essence de bergamote provient de la présence de l'éther acétique du linalol, mais, bien entendu, ce n'est pas le seul constituant odorant. Tout en tenant compte de sa valeur, il faut également faire entrer en ligne les autres composants, tels que le linalol et d'autres produits encore inconnus, contenus en petite quantité, mais dont l'influence sur la qualité d'une essence est assez importante pour qu'elle ne soit pas négligée. La teneur en éthers est, dans le cas qui nous occupe, un indice assez précieux pour s'assurer de la pureté et de la qualité d'une essence de bergamote, mais il ne devra jamais être employé que parallèlement avec l'examen organoleptique.

L'essence de bergamote, comme une grande partie des huiles essentielles du reste, tenant sa valeur de la finesse et de la suavité de son parfum, il est juste que la principale chose dont on s'occupe tout d'abord soit ce parfum lui-même. La pratique a montré que les essences de bonne qualité se trouvaient parmi celles qui ont une teneur en éthers assez élevée. Mais, comme on a affaire à un ensemble de corps odorants, contribuant tous pour une part bien définie à la production du parfum, il serait tout à fait inadmissible de ne tenir compte que de l'un d'eux au détriment des autres. Il est notoire que deux essences de bergamote possédant la même quantité d'éthers, peuvent avoir des valeurs bien différentes, par suite de leur différence de finesse, provoquée par l'absence ou la présence de petites quantités de corps odorants qui en modifient suffisamment le parfum pour leur donner une plus ou moins-value souvent assez notable.

Quand on envisage la qualité d'une huile essentielle,

recherchée exclusivement pour son parfum propre, c'est une très grosse faute de vouloir l'évaluer d'après la quantité plus ou moins grande de l'un de ses constituants. Dans ce cas, il faut tenir compte, non seulement de la quantité des constituants, mais aussi de leur puissance odorante. Il est très possible qu'un constituant qui n'entre que pour quelques centièmes, ou même fractions de centième, dans la composition d'une essence, ait une influence assez grande, par suite de sa forte puissance odorante, pour que le composé qu'on est convenu d'appeler « principal constituant » à cause de sa proportion assez élevée ou sa facilité de dosage plus ou moins grande, se trouve profondément modifié et perde de ce fait une grande partie de la valeur qu'on lui attribue.

Cette manière d'envisager les choses, par contre, se trouvera tout indiquée quand il s'agira d'huiles essentielles telles que l'essence de linaloé, de citronnelle, de lemon-grass, etc., dont l'utilisation principale réside dans la fabrication du linalol, du géraniol ou du citral.

Quand on saponifie de l'essence de bergamote par une solution alcoolique de potasse caustique à l'ébullition, l'odeur de la bergamote est presque complètement éteinte, il ne subsiste plus guère qu'une faible odeur de linalol, et le parfum caractéristique de la bergamote à disparu. Cette observation est en parfaite concordance avec la théorie qui consiste à admettre que l'acétate de linalyle dans l'essence de bergamote est le composé le plus important : mais cette théorie peut se trouver en défaut du fait que dans l'essence de bergamote il peut exister des constituants dont l'apport odorant au parfum général de l'essence ne soit pas du tout négligeable et qui sont détruits par la potasse caustique. Tant qu'il ne sera pas démontré qu'il n'existe pas de ces produits, la détermination de la valeur d'une essence de bergamote d'après son chiffre d'éthers pourra être mise en doute.

Les essences fines de lavande française, récoltées dans les Alpes, qui, elles aussi, possèdent parmi leurs constituants l'acétate de linalyle, présentent sur l'essence de bergamote une différence au point de vue du traitement par

la potasse caustique alcoolique à l'ébullition. Après saponification, l'essence de lavande n'a perdu qu'une partie de son parfum et l'odeur caractéristique de cette essence reste encore très nette ; l'acétate de linalyle n'est donc pas pour la lavande le constituant principal, puisque sa décomposition et par suite la destruction de son parfum propre n'entraînent pas la perte de l'odeur caractéristique de l'essence dont il fait partie Ce fait se présente d'une façon particulièrement éclatante avec la plupart des essences fines françaises distillées dans les régions élevées des Alpes. Pour les essences fines, de lavande française, comme nous l'avons déjà montré dans une étude précédente, la détermination de la quantité d'acétate de linalyle est sans fondement pour en connaître la valeur. La pratique a, du reste, prouvé que l'on trouve des essences de première qualité, de très grande finesse et de pureté absolument certaine dont les quantités d'éthers descendent jusqu'à 24 % et cela de façon courante.

Les constantes qui servent à la recherche de la pureté d'une essence de bergamote sont : la densité, le pouvoir rotatoire, la solubilité dans l'alcool, le dosage des éthers et le résidu de l'évaporation à 100°.

La densité d'une essence de bergamote au zeste varie dans les limites relativement étroites de 0,882 à 0,886 à 15° ; cette détermination est assez importante, vu le peu de marge laissée. L'introduction d'essence de térébenthine, d'orange, de citron, de bergamote distillée produira une diminution du poids spécifique, tandis que les huiles grasses, l'essence de bois de cèdre ou de baume de gurjum l'élèveront.

La détermination du pouvoir rotatoire donne des indices moins certains, cette constante pouvant être comprise entre + 8° et + 20° pour une longueur de 100^{mm}. Néanmoins, elle peut donner des résultats utiles ; ainsi les essences de citron et d'orange augmenteront dans de fortes proportions le pouvoir rotatoire, tandis que les essences de térébenthine, de bois de cèdre et les huiles grasses l'abaisseront.

Pour ce qui est de la solubilité dans l'alcool, comme

nous l'avons vu, on ne peut pas conclure de la non solubilité dans l'alcool à 80° que l'essence est falsifiée ; mais, s'il y a solubilité, on peut dire avec certitude que les essences de térébenthine, de bois de cèdre, de baume de gurjum, d'orange et les huiles grasses sont absentes. Dans tous les cas, la solubilité dans un demi-volume et plus l'alcool à 90° doit avoir lieu, mais, cette indication n'a pas grande valeur, car elle ne permet pas de reconnaître l'addition d'essences étrangères, même en assez fortes proportions.

On peut dire généralement qu'une essence de bergamote au zeste est adultérée lorsque la proportion d'éthers descend au-dessous de 30 %. Pour effectuer cette détermination, on pèse 2gr environ d'essence dans un petit ballon, on ajoute ensuite 10 ou 20cc d'une solution alcoolique de potasse demi-normale, et on chauffe au bain-marie bouillant en ayant soin de surmonter le petit ballon d'un réfrigérant à reflux que l'on peut remplacer au besoin par un tube de verre de 1m de longueur sur 1cm de diamètre. La durée de la chauffe est d'une demi-heure; il est bon qu'elle soit toujours identique si l'on veut obtenir des résultats comparables, car la potasse caustique n'est pas sans exercer d'action sur les autres constituants, tels que le linalol et le limonène. Pour faire le titrage de la potasse non employée à la saponification des éthers, on étend le contenu du petit ballon avec un peu d'eau et on amène à neutralité, après refroidissement, par addition d'acide sulfurique demi-normal en employant la phtaléine du phénol comme indicateur.

Malgré toutes les précautions que l'on puisse prendre pour ce dosage, on ne peut guère arriver à un nombre exact à plus d'une unité près. Il est possible de diminuer les erreurs commises en employant une solution acide deux fois moins forte que celle qui correspond à l'acide sulfurique demi-normal.

Le calcul de la quantité d'éthers, une fois l'indice de saponification trouvé (quantité de potasse caustique KOH en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1gr d'es-

sence) est assez fastidieux à faire, surtout si l'on a un grand nombre d'échantillons à analyser.

Voici un tableau donnant le pour cent d'éthers correspondant à l'acétate de linalyle pour un indice de saponification donné.

Indice de saponification	Ethers % contenus dans l'essence	Indice de saponification	Ethers % contenus dans l'essence	Indice de saponification	Ethers % contenus dans l'essence
50	17,50	84	29,40	118	41,30
51	17,85	85	29,75	119	41,65
52	18,20	86	30.10	120	42,00
53	18,55	87	30,45	121	42,35
54	18,90	88	30,80	122	42,70
55	19,25	89	31,15	123	43,05
56	19,60	90	31.50	124	43,40
57	19,95	91	31,85	125	43,75
58	20,30	92	32,20	126	44,10
59	20,65	93	32,55	127	44,45
60	21,00	94	32.90	128	44,80
61	21,35	95	33,25	129	45,15
62	21,70	96	33,60	130	45,50
63	22,05	97	33,95	131	45,85
64	22,40	98	34,30	132	46,20
65	22,75	99	34,65	133	46,55
66	23,10	100	35,00	134	46,90
67	23,45	101	35,35	135	47,25
68	23,80	102	35,70	136	47,60
69	24,15	103	36,05	137	47,95
70	24,50	104	36,40	138	48,30
71	24,85	105	36,75	139	48,65
72	25,20	106	37,10	140	49,00
73	25,55	107	37,45	141	49,35
74	25,90	108	37,80	142	49,70
75	26,25	109	38,15	143	50,05
76	26,60	110	38,50	144	50,40
77	26,95	111	38,85	145	50,75
78	27,30	112	39,20	146	51,10
79	27,65	113	39,55	147	51,45
80	28,00	114	39,90	148	51,80
81	28,35	115	40,25	149	52,15
82	28,70	116	40,60	150	52,50
83	29,05	117	40,95		

Parmi les fraudes destinées à élever la quantité d'éthers contenus dans une essence de bergamote, il faut citer l'addition d'huile grasse et de résine. Le meilleur moyen de déceler ces adultérants consiste dans l'évaluation du résidu de l'évaporation à 100°. Cette opération se fait de la façon suivante: dans une petite capsule de verre ou de porcelaine tarée, on pèse environ 5 grammes de l'essence à examiner. puis on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'odeur de bergamote.

On laisse refroidir et on pèse à nouveau la capsule ; par différence on a ainsi le poids du résidu de l'évaporation. Pour les essences pures, ce résidu doit être compris entre 5 et 6 pour cent du poids de l'essence employée. D'après *Campolo*, la limite inférieure serait 4,2 pour cent. Tout pourcentage trouvé au-dessus de 6 sera donc de l'huile grasse ou de la résine qu'on avait ajoutées. Ce procédé est très sensible, car l'addition de 5 pour cent seulement de corps gras élève tout de suite les nombres à 10 et 11 pour cent. Si, au contraire, on trouve un nombre bien inférieur à 5 pour cent, c'est que l'essence a été additionnée d'essence de térébenthine, d'orange ou de citron.

Soldaini et *C. Berté* ont appliqué leur méthode de recherche des falsifications de l'essence de citron par distillation fractionnée à l'essence de bergamote. Ils ont fait leurs essais sur une essence dont le pouvoir rotatoire était + 14°30′ et sur la même additionnée de 2 % d'essence de térébenthine de pouvoir rotatoire α = — 30°45′. La distillation se faisait lentement, à une pression de 20 à 30 millimètres, sur 50 centimètres cubes d'essence.

Voici les nombres auxquels ils sont arrivés :

	Température d'ébullition	Volume de la fraction	Pouvoir rotatoire à 14°,5
Essence pure	74-79°	5cc	+ 45°28′
	78-91°	10	+ 38°
	90-100°	10	+ 30°28′
	100-105°	15	— 4°20′
	105-111°	5	— 11°40′
	114-118°	1,5	— 9°
Essence additionnée de 2 % d'essence de térébenthine	69-76°	5	+ 35°58′
	75-88°	10	+ 37°56′
	88-99°	10	+ 38°
	99-110°	15	— 3°22′
	110-115°	5	— 11°

Comme nous le montre le tableau précédent, pour une essence pure, le pouvoir rotatoire des produits distillés va constamment en diminuant et le sens de la rotation change après la distillation de la première moitié de l'essence. Avec l'essence de bergamote additionnée de 2 pour cent d'essence de térébenthine, il est à remarquer que le pouvoir rotatoire des cinq premiers

centimètres cubes est plus petit que celui de la fraction suivante.

Des essais ont été faits aussi par *Soldaini* et *Berté* par distillation fractionnée sur 15 centimètres cubes d'essence à essayer dont on recueille les cinq premiers centimètres cubes qui distillent. Voici les résultats qu'ils ont obtenu par comparaison du pouvoir rotatoire de l'essence primitive, du résidu du fractionnement et du premier tiers distillé :

	Pouvoir rotatoire à 14°5		
	de l'essence	du résidu	du premier tiers
Essence pure	+ 14°50′	— 0°56′	+ 41°20′
Essence additionnée de 5 % d'essence de térébenthine	+ 12°38′	+ 0°00′	+ 35°28′
Essence additionnée de 2,5 % de térébenthine et 2,5 % de citron	+ 14°55′	+ 2°40′	+ 40°20′
Essence additionnée de 5 % d'essence de citron	+ 17°11′	+ 3°20′	+ 42°28′

Voici quelques chiffres trouvés avec une essence de bergamote au zeste de la mauvaise récolte de 1901 :

Densité à 15° : 0,8825
Pouvoir rotatoire à 15° (l = 100 mm.) + 15°32′
Soluble à 16° dans ½ volume d'alcool à 90°.

Dosage des éthers :

Poids de l'essence	2 gr 240
Solution de potasse ½ N versée	10 cc
— — — en excès	2 cc
— — — employée à la saponification	8 cc
Indice de saponification	$\frac{28 \times 8}{2,24} = 110$
Pour cent d'éthers d'après le tableau précédent	38,5

Résidu de l'évaporation :

Poids de l'essence	5 gr 128
— du résidu de l'évaporation	0 gr 265
Quantité pour cent	5,16

Pour une essence de bergamote distillée, nous avons eu :

Densité à 15° : 0,866
Pouvoir rotatoire à 15° + 21°44′
Soluble à 16° dans 1 volume d'alcool à 80°.

Dosage des éthers :

Poids de l'essence	2 gr
Solution de potasse ½ N versée	10 cc
— — — en excès	8 cc,5
— — — employée	1 cc,5
Indice de saponification	$\frac{28 \times 1,5}{2} = 21$
Pour cent d'éthers d'après le tableau	7,35

L'essence de bergamote au zeste se conserve assez bien et l'on peut dire que son parfum reste inaltéré, pourvu que les flacons qui la renferment soient bien bouchés.

Elle est très recherchée en parfumerie pour son odeur agréable, sa très grande puissance et surtout pour sa fixité. Elle entre dans la composition de beaucoup de préparations pour la toilette, et la parfumerie fine l'emploie aussi dans un grand nombre d'extraits.

Depuis plusieurs années, l'industrie livre au commerce de l'essence de bergamote débarrassée de ses terpènes, ce qui présente l'avantage de donner un produit concentré de grande finesse et sous un volume très réduit.



Essences de Fleurs d'Oranger

Parmi les différentes variétés de fleurs d'oranger, deux sont employées à la fabrication des essences et des eaux distillées :

1° Les fleurs de l'oranger amer ou *Citrus Bigaradia Risso*.

2° Les fleurs de l'oranger doux ou *Citrus Aurantium Risso*.

Disons-le tout de suite, l'importance de ces dernières est négligeable. L'emploi des fleurs fraîches de l'oranger amer est presque exclusif ; aussi la majeure partie de cette étude sera-t-elle consacrée à l'étude de l'essence qu'elles donnent par distillation, c'est-à-dire au *néroli bigarade* ou essence de fleurs d'oranger amer, appelé plus simplement *néroli*.

La culture de l'oranger amer pour la fabrication de l'essence a lieu uniquement dans le midi de la France, sur une étendue assez restreinte. Elle occupe un rang important par sa production et donne naissance à une grande activité au moment de la cueillette des fleurs. Celle-ci est faite par des femmes et des enfants qui montent dans les arbres à l'aide d'échelles et cueillent les fleurs une à une afin de ne pas détériorer les boutons qui ne sont pas encore épanouis.

Bien souvent la cueillette ne se termine pas sans quelque accroc ou quelque égratignure, car une grande partie des orangers amers portent de longues et fortes épines très acérées, dont la piqûre est douloureuse.

Les fleurs, une fois cueillies, sont réunies, mises en sacs ou dans des corbeilles et portées aussitôt aux usines de parfumerie qui les traitent soit par distillation, soit par macération dans les graisses, soit par les dissolvants volatils. Quelques propriétaires distillent sur place leur récolte et la transforment en néroli et eau de fleurs d'oranger, mais cette façon d'opérer est l'exception.

Entre autres centres importants de la culture de l'oranger amer, il faut citer en premier le Golfe-Juan, qui est célèbre non seulement pour sa production considérable de fleurs, mais surtout pour leur qualité; il est prouvé que les fleurs de cette provenance donnent toujours une quantité d'essence supérieure aux autres et d'une qualité plus fine. Ceci tient à l'exposition exceptionnelle de cette contrée grâce à laquelle il règne une température très élevée ; du reste, ce qui est en faveur de cette manière de voir, c'est que la floraison a lieu dans cette région beaucoup plus tôt que dans les autres. De plus, nous verrons que la fleur d'oranger, par un temps chaud, donne de bien meilleurs résultats que par un temps pluvieux ou froid.

La région de Vallauris peut être classée en seconde ligne, bien que peu différente du Golfe-Juan ; viennent ensuite Biot, Le Bar, Le Cannet, La Colle, Tourettes, etc. On évalue à plus d'un million et demi à deux millions de kilos, suivant les récoltes, la quantité de fleurs produite chaque année. Il est très curieux de constater que cette culture est restée confinée dans cette région privilégiée du midi de la France sans s'étendre en Italie.

Par distillation des fleurs fraîches de l'oranger amer, on obtient deux produits dont l'importance a subi de grandes variations: le *néroli* et *l'eau de fleurs d'oranger*. On peut dire que dès les débuts de la parfumerie à Grasse, l'eau de fleurs d'oranger était le but principal de la distillation des fleurs, le néroli n'était qu'un produit secondaire. Mais cette essence, par suite de sa suavité et de ses qualités incomparables, s'acquit dans la parfumerie une telle place, les demandes en devinrent de jour en jour si élevées, qu'il fallut distiller non plus

pour l'eau, mais pour l'essence. Il est incontestable aujourd'hui que les fleurs ne sont plus distillées pour la fabrication de l'eau, mais surtout pour obtenir le néroli dont la production s'est développée depuis plusieurs années déjà de la façon la plus intense.

Du reste, la faveur dont jouit ce produit date de longtemps : on peut dire que, dès son apparition, il a su conquérir tous les suffrages, car dès le XVIIe siècle, il fut lancé comme parfum à la mode par *Flavia Orsini, duchesse de Néroli*, d'où il a tiré son nom. Quant à l'eau de fleurs d'oranger appelée aussi *Aqua Naphae*, elle est employée dans l'alimentation, la pharmacie et la toilette depuis plusieurs siècles.

D'après *Mesnard*, dans son étude sur le mode de formation de l'essence dans la fleur d'oranger, les poches sécrétrices que l'on aperçoit très bien dans le tissu interne des pétales sous forme de cavités remplies d'essence, ne sont pas les seuls organes sécréteurs de l'huile essentielle. On en trouve également dans les cellules de la partie externe des pétales, de même que dans les cellules épidermiques papilliformes de la face interne. Quand la fleur n'est encore qu'à l'état de jeune bouton, on ne trouve de l'essence que dans les poches sécrétrices, les autres cellules contiennent seulement un composé tanoïde. Les filets des étamines contiennent aussi de l'essence mélangée toutefois de tannin.

La distillation des fleurs d'oranger est une des plus importantes, sinon la plus importante de l'industrie grassoise. Elle a lieu de la fin du mois d'avril au commencement de juin. A propos de la durée de la floraison, il y a une remarque curieuse à faire, c'est que lorsque la récolte commence tard elle finit tôt ; les arbres fleurissent presque tout d'un coup par suite d'un développement très rapide des fleurs. Au contraire, si elle débute de bonne heure, c'est-à-dire vers le 20 du mois d'avril, elle se termine tard et se continue encore une partie du mois de juin. Mais dans tous les cas, la production la plus intense se place dans le courant du mois de mai.

A cette époque toutes les parfumeries sont en grande

activité, car, les fleurs d'oranger ne se conservant pas, il est nécessaire de les travailler aussitôt livrées. Il arrive parfois, certains jours où les fleurs sont très abondantes, que le travail est augmenté dans des proportions considérables.

L'état de l'atmosphère a une grande influence sur le rendement des fleurs en néroli; le mois de mai est-il chaud et sec ? les fleurs donnent leur maximum d'essence et les rendements peuvent atteindre de 1,5 à 1,6 pour mille; au contraire, la température est-elle froide et le temps pluvieux? les rendements sont faibles et dépassent rarement un pour mille. Ces variations de rendement se font sentir non seulement d'une année à l'autre, mais entre deux journées consécutives d'une même récolte.

Comme nous le montrions pour la récolte de 1901 dans un tableau publié dans le *Bulletin de la Société Chimique*, le rendement du 17 au 26 mai, durée pendant laquelle il avait fait beau, avait été de 1,120 à 1,260, tandis que pour des fleurs de même provenance, le 20 mai, jour où il avait plu, les rendements étaient tombés à 0,910 et 0,950, donnant une différence en moins. minimum de 0,210 et maximum de 0,310. Il est aussi un fait notoire, c'est que le rendement des fleurs pendant une même récolte va en augmentant depuis le commencement jusqu'à la fin ; pour les premières fleurs on obtient généralement 0,850 à 0,900, puis on arrive rapidement au gramme par kilogramme de fleurs pour se maintenir pendant la majorité de la floraison, vers 1,200 à 1,400 et arriver à la fin à 1,600, 1,800 et même 2^{gr}. Cette progression est assez régulière et nous avons observé très peu d'exceptions, sauf dans le cas mentionné ci-dessus, c'est-à-dire les jours de pluie où les rendements sont inférieurs de quelques dixièmes à la normale.

On a vu que le produit principal de la distillation des fleurs d'oranger amer est le néroli. C'est une essence assez peu colorée au sortir de l'alambic, mais dont la coloration augmente assez rapidement même à l'abri de l'air et de la lumière; néanmoins ces deux agents facilitent sa coloration et il devient rouge en vieillissant.

Fraîchement distillée. son odeur est accompagnée d'un léger goût empyreumatique qui disparaît en laissant le flacon débouché quelque temps. Son parfum est d'une suavité et d'une finesse remarquables ; à l'état dilué, il rappelle très bien la fleur d'oranger. Sa saveur est amère, très aromatique mais non désagréable. A l'état frais, elle possède une fluorescence bleue, très intense, que l'on retrouve également dans la solution alcoolique et qui se développe d'une façon remarquable lorsqu'on répand un peu d'alcool à sa surface. Son poids spécifique à 15° varie dans les limites assez étroites de 0,869 à 0,880 ; le pouvoir rotatoire, pour un tube de 100^{mm}, est compris entre + 1° et + 8°.

Quant à l'indice de saponification, ses variations se tiennent entre 20 et 55, ce qui correspond à une teneur en acétate de linalyle de 7 à 19.25 %. Si l'on essaye la solubilité dans l'alcool à 80°, on constate que la solution a lieu dans 1 à 2 volumes ; mais si l'on ajoute une quantité plus grande d'alcool il se produit un trouble, après quelques heures de repos il se forme à la surface du liquide une petite pellicule composée de paillettes de paraffine à l'aspect nacré ; mais il ne doit jamais se produire de gouttelettes huileuses. La présence de paraffine s'observe encore très bien quand on place l'essence dans un mélange réfrigérant ; le froid fait séparer une petite quantité de paraffine qui se rassemble au fond du récipient ; dans quelques cas où la proportion est plus grande, les lamelles restent englobées dans la masse de l'essence et donnent à celle-ci une consistance épaisse qui va quelquefois jusqu'à la solidification.

Le néroli a donné lieu à de nombreuses recherches chimiques. Dans une étude très ancienne, *Soubeyran* et *Capitaine* le considéraient comme composé de 99 % d'un terpène et 1 % de paraffine. *Tiemann* et *Semmler* reprirent cette étude d'une façon plus approfondie ; ils traitèrent l'essence par distillation fractionnée sous pression de 15^{mm}. L'ébullition commence à 75° ; à cette température, il passe environ 20 % d'un terpène qui fut caractérisé comme du limonène, par formation de

son tétrabromure fusible à 105° ; puis de 88 à 94°, ils obtinrent environ 30 % d'un produit alcoolique possédant un pouvoir rotatoire gauche, dont la formule et les propriétés sont identiques à celles du l-linalol; ensuite de 97 à 104°, il distille 40 % d'acétate de linalyle, également lévogyre, de densité 0,972 à 20° ; cet éther par saponification à la potasse donne de l'acétate de potasse et du linalol. Enfin, entre 110 et 120, la fraction obtenue se composait d'un alcool de la formule $C^{10}H^{18}O$, légèrement dextrogyre formé en grande partie de géraniol. La forte proportion d'éthers trouvée par *Tiemann* et *Semmler* dans ce néroli laisserait supposer que l'essence dont ils se sont servis pour cette étude était fraudée avec de l'essence de petit grain.

En étudiant l'essence de néroli, les chimistes de *Schimmel* constatèrent la présence d'un corps azoté, enlevé facilement par les acides; après l'avoir isolé et analysé, ils l'identifièrent avec l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Ce corps bout à 124-125° sous 9mm de pression; il fond à 25°,5, mais il reste facilement en surfusion. Il communique à ses solutions une fluorescence bleue très intense. Il fournit des sels simples et des sels doubles et, par saponification à la potasse, l'acide anthranilique fusible à 144-145°.

Une étude complète de l'essence de fleurs d'oranger fut entreprise par eux. L'essence examinée présentait les propriétés suivantes : densité : 0,8772 ; pouvoir rotatoire + 3°,28 ; indice de saponification 44,4 ; elle ne présentait pas d'élément très volatil. Le fractionnement a été fait tout d'abord dans un vide modéré puis un peu plus fort. Les premières parties distillèrent à 52°, sous une pression de 10 à 11mm ; la recherche du pyrrol au moyen d'un morceau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique ne donna aucun résultat : cette fraction est incolore, d'odeur térébenthinée ; elle bout de 160 à 167°, densité : 0,8592 ; pouvoir rotatoire : — 18°,38'.

En essayant de préparer le nitrosochlorure de pinène, on ne peut obtenir qu'une cristallisation insignifiante, même après avoir amorcé avec un cristal. La combi-

naison pure ne fondait qu'à 103°, et avec la benzylamine, elle donna la pinènenitrolbenzylamine fusible à 122-123°.

La fraction bouillant à 168-170° avait un pouvoir rotatoire de — 12°,42′; chauffée à 60° avec un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique, on observe la formation d'un produit à odeur d'acétate d'isobornyle.



Fig. 7. — Une cueillette de fleurs d'oranger à Grasse

Celui-ci est saponifié et entraîné par la vapeur d'eau ; l'essence recueillie par fractionnement donne à 210-215° un corps qui se solidifie par refroidissement. Le peu de matière n'a pas permis une purification, mais les cristaux obtenus fondaient à 195°, ils avaient l'odeur de l'isobornéol et se présentaient sous forme de feuillets transparents.

Bien que le point de fusion de l'isobornéol soit 212°,

les chimistes de *Schimmel* concluent quand même à la présence du camphène dans le néroli. Le dipentène a été recherché dans les portions bouillant à 175-176° et 179-182°; après quatre à cinq traitements au sodium. le produit obtenu avait les propriétés suivantes : densité 0,8581 ; pouvoir rotatoire — 1°,6′. Traité par le brome, il fournit une quantité assez forte de cristaux de tétrabromure de dipentène, fondant à 117° puis à 125° après purification.

La fraction bouillant de 70 à 82°, sous une pression de 7 à 8^{mm}, présente le caractère des aldéhydes avec l'acide sulfureux fuchsiné ; aussi. après agitation avec une solution de bisulfite de soude, il se forme un dépôt de combinaison bisulfitique cristallisée. Pour 160^{gr} de produits traités, cette combinaison n'était pas même de un gramme. Après traitement par un carbonate alcalin, pour déplacer le composé aldéhydique, il se dégage l'odeur de l'aldéhyde décylique. Cet aldéhyde a déjà été reconnu dans l'essence d'oranges par les mêmes chimistes.

De 82 à 97°, sous la pression de 7 à 8^{mm}, il distille une certaine partie de l'essence présentant un indice de saponification de 58 ; par saponification, on en retire un acide cristallisant dans l'eau en feuillets, son point de fusion de 76 à 77° correspond à celui de l'acide phénylacétique. La caractérisation complète n'a pu être faite faute de matière.

Dans le résidu de la distillation, on a trouvé de l'acide benzoïque ; après saponification de ce résidu, on a dû procéder à la purification de l'acide benzoïque en passant par son sel de baryum, par suite de la présence de produits de résinification et d'acide anthranilique. L'acide recueilli fondait tout d'abord à 116-117°, mais après sublimation, on atteignit le point de fusion de 121°. Par éthérification avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, l'odeur du benzoate de méthyle se dégage très nettement. D'après les auteurs de ce travail, l'acide benzoïque et l'acide phénylacétique seraient à l'état d'éthers dans l'essence, non pas à l'état libre ; en outre le point d'ébullition élevé des fractions où ils ont été

caractérisés laisserait penser qu'ils sont sous forme d'éther de l'alcool benzylique ou de l'alcool phényléthylique ; ce dernier a été trouvé dans une fraction bouillant entre 210 et 220° après saponification ; par oxydation il se forme l'acide phénylacétique.

Dans une étude sur l'essence de petit grain, un dérivé d'alcool $C^{10}H^{18}O$ avait été trouvé ; aussi, les fractions de l'essence de néroli à point d'ébullition voisin furent-elles examinées afin de rechercher cet alcool. Les fractions saponifiées ou non, bouillant entre 75-78 et 78,5-79° sous 7 à 8mm de pression, après rectification dans le vide, ont été distillées à pression atmosphérique. Le fractionnement a lieu entre 194 et 200°, les produits obtenus ont une densité variant entre 0,8699 et 0,8714, le pouvoir rotatoire est compris entre — 5°48′ et — 7°51′ ; toutes les fractions, avec l'isocyanate de phényle, donnent une phényluréthane, fondant après purification à 65°, et dont l'analyse correspond à la phényluréthane d'un alcool $C^{10}H^{17}OH$. Cette uréthane a été obtenue avec des fractions non saponifiées, bouillant entre 88-93° ; à 7-8mm de pression, indice de saponification 126,3, et une autre bouillant à 93-97° sous 7-8mm ; indice de saponification 139,1. Cet alcool a été trouvé aussi dans une fraction saponifiée, bouillant à 74-77° sous 8mm, et dont le point d'ébullition avant saponification était de 94-98°, sous 8mm. Les fractions où devait se trouver le d-terpinéol contenaient une assez grande proportion d'anthranilate de méthyle qui fut éliminé par lavage à l'acide sulfurique étendu. Le point d'ébullition du produit ainsi obtenu était situé entre 90-114° sous 7mm ; la portion distillant de 90 à 95°, par fractionnement à pression atmosphérique, donne entre 215 et 200°, un produit à odeur de terpinéol qui se solidifie par refroidissement et introduction d'un cristal de terpinéol. La densité était de 0,912 et le point de fusion des cristaux de 33°. Par traitement à l'isocyanate de phényle, on obtint la terpinylphényluréthane fondant à 110°, puis à 112° après recristallisation.

C'est à l'état d'alcool et non pas d'éther que se trouve le d-terpinéol dans le néroli.

Les auteurs de ce travail sont d'avis que le néroli renferme de l'indol. Déjà *A. Hesse* l'avait reconnu sans toutefois apporter de certitude. Malgré la réaction colorée obtenue avec l'isatine et l'acide sulfurique concentré, en opérant sur un composé rouge brun retiré du néroli, la combinaison picrique n'a pu être formée. Ce corps doit se trouver dans cette essence à l'état de trace, d'où la difficulté de sa caractérisation. Outre les corps déjà connus, on peut donc considérer le néroli formé des composés suivants : du l-pinène, du l-camphène (?), du dipentène, de l'aldéhyde décylique (?), un alcool $C^{10}H^{18}O$ (probablement du l-linalol), de l'alcool phényléthylique (libre où à l'état d'éther), du terpinéol fusible à 35°, de l'acide phénylacétique et de l'acide benzoïque.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le dosage de l'éther méthylanthranilique dans l'essence de néroli et les huiles essentielles en général. La méthode de *A. Hesse* et *O. Zeitschel* repose sur ce fait, que les essences contenant 1 % d'anthranilate de méthyle donnent un précipité de sulfate méthylanthranilique avec un mélange d'éther et d'acide sulfurique. On peut arriver à déterminer exactement 0,1 %, en refroidissant bien et en opérant à l'abri de l'humidité.

Voici comment on procède : on étend l'essence de 2 à 3^v d'éther bien sec, puis on refroidit le tout au moins à 0°. On ajoute alors goutte à goutte en remuant un mélange refroidi de 1^v d'acide sulfurique et 5^v d'éther, tant qu'il se forme un précipité ; celui-ci est filtré et lavé à l'éther sec, jusqu'à disparition d'odeur de l'essence. L'éther méthylanthranilique se trouve tout entier dans le précipité. Si la quantité de produit recueilli est trop faible pour faire un dosage direct, on le dissout dans l'eau et on titre à la potasse demi-normale ; de la potasse employée, on déduit le poids d'acide sulfurique combiné, par suite l'éther méthylanthranilique. A cette solution on ajoute un excès de potasse alcoolique demi-normale, on chauffe au bain-marie pendant une heure et demie, on titre l'excès de potasse et le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale combinée doit être de

moitié de celui trouvé en premier si l'on a affaire à l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Si, entre les deux nombres de centimètres cubes de potasse demi-normale, on a un rapport différent de 2 : 1, donnant pour la saponification un nombre trop faible, c'est que l'acide sulfurique a entraîné une base non saponifiable, telle que la pyridine, par exemple ; celle-ci peut être isolée en épuisant par l'éther la lessive de saponification. Pour identifier l'anthranilate de méthyle, on déplace l'acide anthranilique du produit de la saponification par l'acide acétique, on l'extrait par de l'éther et on détermine son point de fusion.

E. Erdmann a proposé aussi une méthode de dosage qui repose sur la propriété qu'a l'anthranilate de donner des couleurs azoïques. On peut opérer colorimétriquement ou titrimétriquement ; dans le premier cas, on emploie l'acide β-naphtol-disulfonique R qui donne un colorant soluble dans l'eau ; dans le deuxième cas, on emploie le β-naphtol donnant un colorant rouge orangé insoluble dans l'eau, On vérifie que la réaction est terminée en faisant réagir une goutte de liquide successivement avec le diazoïque et une solution alcoolique de naphtol.

Avec les huiles essentielles, voici comment on opère : par exemple, 50^{gr} de néroli étendus de 50^{cc} d'éther sont traités par 3^{cc} d'acide sulfurique à quatre reprises différentes, puis deux fois par de l'eau. On diazote cette solution acide, puis on l'agite plusieurs fois avec de l'éther pour enlever les composés huileux, on étend à 50^{cc} ; 10^{cc} de solution alcaline de naphthol (β-naphtol, point de fusion 157°, $0{,}500^{gr}$; lessive de soude $0{,}5^{cc}$; eau 150^{cc} additionnés de 15^{gr} de carbonate de soude) ont demandé 19^{cc} de la solution de diazoïque, ce qui correspond à 0,276 % d'anthranilate de méthyle.

A. Hesse et *O. Zeitschel*, après contrôle de cette méthode, prétendent qu'il est préférable de s'en tenir à la leur, et pour le dosage simultané de l'anthranilate de méthyle et du méthylanthranilate de méthyle, de combiner les deux méthodes.

Avant de clore la série des travaux exécutés sur l'essence de fleurs d'oranger bigarade nous décrirons les travaux de *A. Hesse* et *O. Zeitschel* sur ce sujet.

Ces chimistes ont étudié les produits fournis par les différents modes de traitement de la fleur d'oranger. Ils les ont ramenés tous à un même type, en procédant à leur distillation dans un courant de vapeur d'eau. L'huile essentielle séparée de l'eau distillée a été décantée et séchée au sulfate de soude ; l'essence en solution ou en suspension dans l'eau a été enlevée par l'éther après addition de sel marin ; celui-ci a été chassé par distillation, puis par action du vide à 40° et passage d'un filet d'air dans l'essence à l'aide d'un tube capillaire.

Pour la fleur d'oranger la distillation est la meilleure méthode d'obtention du parfum quant au rendement.

On arrive aussi à cette conclusion, c'est que l'eau distillée de fleurs d'oranger renferme une quantité d'essence relativement considérable; si l'on examine le tableau accompagnant ce travail, on y voit en β, que pour 233gr d'essence séparée naturellement de l'eau distillée, celle-ci cède 133gr d'essence au traitement indiqué ci-dessus. Afin de rechercher si la distillation décomposait une partie importante des éthers du néroli, ils distillèrent dans un courant de vapeur d'eau un mélange de linalol et d'acétate de linalyle pur préparé par eux ; la perte maximum obtenue a été de 1,8 % d'éther ; quant à l'éther méthylique de l'acide anthranilique, soumis à l'ébullition avec de l'eau pendant trois heures, il n'a subi aucune saponification.

L'essence retirée de l'eau de fleurs d'oranger avait une densité de 0,950 à 25°, un indice de saponification de 100, soit 27 % d'éthers en anthranilate de méthyle. Cette essence a été fractionnée. Par détermination directe de la teneur de l'essence en anthranilate de méthyle, il résulte que celle-ci doit renfermer aussi de petites quantités d'autres éthers. Elle contient une assez grande proportion de phénols.

Après saponification de l'essence, dont on a retiré

l'éther méthylanthranilique, on a trouvé du géraniol et de l'alcool phényléthylique par transformation en phtalates; parmi les acides provenant de cette saponification, l'acide phénylacétique a été identifié.

L'éther méthylique de l'acide anthranilique a une grande importance dans le parfum du néroli, mais cependant, on a constaté que les essences retirées de l'eau distillée et des pommades conservent l'odeur caractéristique des fleurs d'oranger après l'élimination complète de l'éther anthranilique.

Les auteurs continuent leurs recherches sur cet important sujet.

Par suite de son prix élevé, l'essence de néroli est souvent fraudée. Les agents de falsification les plus communs sont les essences de petit-grain, de bergamote, de citron, d'orange, les huiles grasses, l'alcool. Les données précises qu'on a pu réunir depuis plusieurs années sur l'essence de néroli pure permettent aujourd'hui de déceler toutes ces fraudes.

Une des premières études faites dans ce but est celle de *Charabot* et *Pillet*, qui étudièrent comparativement les propriétés du néroli et du petit-grain. Ils trouvèrent que le néroli avait une densité de 0,872 à 0,876 tandis que celle du petit-grain variait de 0,891 à 0.894. De plus, le pouvoir rotatoire du néroli est dextrogyre, tandis que celui du petit-grain est lévogyre; mais l'indication la plus précieuse est la teneur des éthers, qui varie de 10 à 20 % pour le néroli, tandis que, pour le petit-grain, elle va jusqu'à 50 et 70 %. On voit donc que l'addition du petit-grain augmente la densité et l'indice de saponification dans des mesures assez notables et diminue le pouvoir rotatoire.

Si la diminution de la densité fait soupçonner l'alcool, on pourra le rechercher, comme pour les autres essences, par distillation, formation d'iodoforme, agitation de l'essence avec de l'eau, etc. Les huiles grasses apportent des changements dans la solubilité; quand on étend l'essence d'alcool à 80°, au lieu d'un trouble, il se produit un dépôt de gouttelettes huileuses; de plus l'indice de

saponification et la densité subissent une forte augmentation. Quant à la bergamote, son pouvoir rotatoire assez élevé et sa forte teneur en éthers, la font déceler tout de suite ; il en est de même des essences de citron et d'orange, qui, même en petite quantité, amènent une élévation dans le pouvoir rotatoire.

Comme essai de pureté, on a recommandé pendant quelque temps de soumettre l'essence à l'action d'un mélange réfrigérant ; le dépôt de paraffine, ou même la solidification de l'essence, devaient être un indice de pureté, car l'addition d'autres essences ne possédant pas cette propriété empêchait la paraffine de se séparer. Il a été reconnu que cet essai est tout à fait aléatoire, car des essences de pureté absolument certaine ne donnaient que peu ou pas de dépôt par le froid. Du reste, il est un fait indéniable, c'est que la quantité de paraffine contenue dans les fleurs varie beaucoup suivant la température qu'il a fait pendant la récolte ; en outre. si la distillation n'est pas poussée à fond, comme les paraffines sont des corps peu volatils, elles restent dans l'alambic au lieu de distiller avec l'essence.

Plusieurs essais de distillation de fleurs d'oranger ont été faits dans différentes contrées mais sans succès.

Une essence préparée en Calabre avait une densité de 0,924, un pouvoir rotatoire de + 2°,54′ et un indice de saponification de 98. Une autre essence étudiée par *J.-C. Umney* et *C.-T. Bennett*, originaire de Chine, provenait de la distillation des fleurs du *Citrus triptera (trifoliata)*. Elle possède une couleur jaune brun. son odeur est douce ; ses propriétés sont : densité, 0,850 ; pouvoir rotatoire, + 35°. Elle distille entre 165 et 220°. Elle présente une fluorescence bleue. La quantité d'éthers, calculée en acétate de linalyle, est de 4,97 % et celle des alcools en linalol, de 25,17 %. Les principaux composants sont : le limonène, le camphène, le linalol, l'acétate de linalyle, l'anthranilate de méthyle et un hydrocarbure de la série des paraffines. D'après les auteurs de cette étude, le parfum de cette essence serait loin de valoir celui du néroli ; mais, grâce à son odeur assez agréable,

elle pourrait être employée en savonnerie et même en parfumerie.

Il nous reste à dire quelques mots sur l'essence obtenue par distillation des fleurs d'orangers doux, appelée par analogie avec le néroli, *néroli portugal*, le portugal étant l'essence d'écorces d'oranges douces.

Cette essence, tant au point de vue commercial, qu'au point de vue de ses qualités odorantes, est tout à fait négligeable ; on en distille cependant un peu pour quelques besoins très limités de la parfumerie qui l'emploie dans certaines compositions de parfums. Son odeur est complètement distincte de celle du néroli.

Une essence distillée en Allemagne, avec des fleurs provenant de l'Espagne, avait les propriétés suivantes : densité, 0,893 et son pouvoir rotatoire + 16°8′. Une essence distillée à Grasse (voir l'étude sur le Néroli Portugal à la page 89) présentait les caractères suivants : densité à 23°, 0,860; pouvoir rotatoire, + 29°30′ ; éthers en acétate de linalyle 6,35 %. Elle ne possédait pas de fluorescence et la recherche de l'anthranilate de méthyle est restée infructueuse. En outre elle renfermait une paraffine analogue à celle du néroli, du camphène droit liquide, du limonène droit et du linalol droit.

La vogue dont jouit le néroli a engagé les fabricants de parfums artificiels à mettre en vente une essence de *Néroli synthétique* ou prétendu tel, qui n'est généralement autre chose qu'un *mélange* des principaux constituants trouvés dans l'essence naturelle, tels que le limonène, le linalol, l'acétate de linalyle, l'anthranilate de méthyle, etc., dont le parfum est rehaussé par une assez forte quantité de produit naturel. Certains de ces produits arrivent, en tant que parfums artificiels, à être assez bons, et ils nous permettent de constater les progrès que fait la science dans cette voie. Mais, dès l'instant qu'ils veulent entrer en comparaison avec l'essence naturelle, leur infériorité se manifeste

d'une façon indéniable, et prouve une fois de plus que l'industrie des parfums naturels et celle des parfums artificiels sont deux industries tout à fait différentes et que jamais on n'arrivera à remplacer un produit provenant du traitement des fleurs par un produit artificiel; il lui manquera toujours ce cachet inimitable dont la nature paraît vouloir conserver seule le secret.



SUR

L'ESSENCE DE FLEURS D'ORANGERS DOUCES

OU

NÉROLI PORTUGAL

L'essence mise à l'étude a été obtenue par distillation simple des fleurs d'orangers douces sans cohobation. Elle est jaune foncé et son odeur ne rappelle en rien celle du néroli bigarade. Ses propriétés sont les suivantes :

Densité à 23°	0,860
Pouvoir rotatoire à 23°	+ 29° 30′
Ethers en acétate de linalyle	6,35 %

Avec l'alcool à 90°, elle donne un trouble soyeux, mais il n'y a pas solution claire.

La recherche de l'anthranilate de méthyle est restée infructueuse.

Par le froid, on obtient un dépôt assez abondant de petites lamelles cristallines. d'aspect nacré, dont le point de fusion est situé à 55°. Il est intéressant de remarquer que la paraffine que l'on retire de l'essence de néroli bigarade fond également à 55° ; ce sont probablement les deux mêmes corps. Ces lamelles nacrées se volatilisent facilement sans décomposition et sans résidu.

Après avoir séché l'essence sur du sulfate de soude, 80^{gr} ont été fractionnés par distillation à pression ordinaire.

Voici les résultats obtenus :

			Densité à 25°	Pouvoir rotatoire à 26°
I.	160-170°	9 gr 630	0,8617	+ 50°40′
II.	170-175°	10 870	0,8576	+ 48°8′
III.	175-180°	6 980	0,8604	+ 42°32′
IV.	180-185°	9 330	0,8606	+ 36°18′
V.	185-190°	3 470	0,8712	+ 26°
VI.	190-200°	3 380	0,8880	+ 25°
VII.	200-210°	1 400		
VIII.	210-220°	1 610		
IX.	220-233°	1 800		
	Résidu	35 830		
		80 gr 000		

L'examen de ces nombres nous apprend tout d'abord la présence d'une assez grande quantité de terpènes et de produits à points d'ébullition élevés. De plus, cette essence ne renferme pas de principe prédominant, mais un certain nombre de constituants plus ou moins abondants.

Les portions I, II, III, IV sont réunies et distillées à deux reprises sur du sodium. Par fractionnement le produit se scinde en deux parties : une passant à 160-161°, possédant une densité de 0,8462 à 29° et un pouvoir rotatoire de + 63° à 29° et la seconde distillant entre 174-176°,5 et dont la densité est de 0,8406 à 28°.

La première fraction (160-161°) fut chauffée avec deux fois et demi son poids d'acide acétique cristallisable et un dixième d'acide sulfurique à 50 %, pendant trois heures, au bain-marie, à la température de 55-60°. Après ce temps il ne reste plus que quelques traces de liquide surnageant. L'acétate formé est séparé à l'eau, lavé plusieurs fois, puis saponifié avec une solution de potasse caustique. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris par l'eau et il se sépare une masse solide ; celle-ci, après trois cristallisations dans l'éther de pétrole, donne un produit fondant à 212° en tube scellé ; nous avons donc affaire à de l'isobornéol et le produit primitif est le camphène droit liquide.

La fraction distillant à 174-176° est dissoute dans un mélange d'alcool amylique et d'éther et cette solution est versée peu à peu dans une solution éthérée de brome

bien refroidie ; la décoloration du brome se fait assez rapidement et après volatilisation d'une grande partie de l'éther, quelques cristaux se décomposent ; ceux-ci sont séparés, séchés, et après trois cristallisations dans l'éther acétique, on arrive à un point de fusion de 105°. Le deuxième terpène présent est donc le limonène droit.

Après avoir réuni les portions V, VI, VII et par un nouveau fractionnement, on obtient 4gr,58 d'un produit bouillant entre 196-200° ; sa densité est de 0,8724 à 25°, son pouvoir rotatoire + 22°32′ ; son odeur rappelle légèrement celle de l'essence de coriandre. La totalité est oxydée avec précaution par le mélange chromique et le résultat de l'oxydation est agité avec du bisulfite de soude ; il se forme aussitôt une combinaison cristallisée que l'on sépare de l'essence non combinée par l'éther ; puis la combinaison bisulfitique est décomposée ; la partie mise en liberté donne l'odeur du citral. Elle est alors mélangée avec son poids d'acide pyruvique et le mélange est dissout dans l'alcool absolu, puis additionné de β-naphtylamine dissoute aussi dans l'alcool absolu. Après trois heures d'ébullition, on laisse refroidir le tout et il se dépose quelques petits cristaux qui sont lavés et dont le point de fusion a été trouvé de 198°,5. On a donc bien affaire à du citral et le corps primitif est le linalol droit.

Pour épuiser la question de l'essence de fleurs d'orangers douces, il resterait encore à faire l'étude des 35gr830 de résidu, qui renferment peut-être de nouveaux composants. Néanmoins on peut conclure avec certitude, pour cette essence, à la présence des constituants suivants :

1° Camphène droit liquide ;
2° Limonène droit ;
3° Linalol droit.

SUR LA FABRICATION ET LES PROPRIÉTÉS

DE

L'ESSENCE DE BOIS DE ROSE FEMELLE

L'essence de bois de rose femelle, qui n'a été jusqu'ici l'objet d'aucune recherche approfondie, mérite cependant par sa valeur et ses propriétés d'occuper une place un peu plus prépondérante dans l'histoire des huiles essentielles. Il est vrai que la nature botanique de l'arbre qui la fournit n'est pas très bien connue et que beaucoup de confusions se sont produites à son sujet, aussi serait-il très désirable que l'on soit fixé définitivement sur ce point. Certains auteurs semblent la confondre avec l'essence de linaloé et l'appellent essence de linaloé de la Guyane ; elle en diffère cependant beaucoup par son odeur, qui ne peut pas du tout être confondue, car elle est beaucoup plus fine, et par quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques. Nous verrons que dans ces deux essences le constituant principal est le linalol, mais, dans l'essence de bois de rose femelle, nous n'avons pas trouvé la méthylhepténone signalée par *Barbier* et *Bouveault* dans l'essence de linaloé du Mexique ; la densité et le pouvoir rotatoire présentent également des différences notables ; pour la densité nous avons obtenu une moyenne de 0,8735 à 14°,5 dans l'essence de bois de rose femelle et un pouvoir rotatoire de — 15°20′ à 13°, tandis que les données correspondantes pour l'essence de linaloé du Mexique sont 0,898 et — 7°55′.

Le bois de rose femelle, encore appelé likari kanali, nous est envoyé de la Guyane. Il arrive en France débité

en morceaux de 1m20 à 1m30 de longueur, dont la grosseur varie depuis celle de petites branches jusqu'à celle de gros troncs dont la circonférence peut atteindre un mètre et même plus. L'écorce est rugueuse sans présenter toutefois de grosses aspérités et sa couleur est gris-marron, rappelant un peu l'écorce du chêne vert ; son épaisseur est normale ; elle se détache facilement du bois, ne renferme pas d'essence et n'a aucune odeur caractéristique, sinon celle que lui a communiquée le bois par son contact et qu'elle perd une fois séparée de ce dernier. Le bois lui-même a une très belle couleur jaune d'or vif et porte dans le sens de la longueur une série de petites veines interrompues d'un jaune rouge un peu plus foncé que le bois. Cette espèce de marbrure se voit très bien quand le bois a été raboté ou poli et dans ce dernier état, il a un bel aspect qui le fait, comme son parfum, rechercher pour l'ébénisterie et la marqueterie.

Nous avons trouvé pour sa densité à l'état sec, en prenant comme intermédiaire l'éther de pétrole de densité 0,6577 à 15°, le nombre 0,6789. Nous avons opéré sur un petit prisme de ce bois d'une dizaine de centimètres avec la balance hydrostatique ; voici les résultats de l'expérience :

Poids du prisme de bois de rose femelle dans l'air................	6 gr 912
— — — — dans l'éther de pétrole de densité 0,6577 à 15°...	0 218
Poids du volume d'éther de pétrole déplacé........................	6 696
Volume du prisme de bois..	$\frac{6,696}{0,6577}$
Densité du bois de rose femelle.................. $\frac{6,912 \times 0,6577}{6,696} =$	0,6789

Comme on le voit, sa densité le place parmi les bois durs, mais en fait sa dureté n'est pas trop grande, et si on le compare au bois de santal, on trouve que celui-ci est de beaucoup le plus dur. Cette remarque a son importance au point de vue industriel, car une machine qui débitera 1,000 à 1,200 kilogrammes de sciure de bois de rose femelle par jour n'en donnera que 700 à 800 kilogrammes

avec le bois de santal ; de plus l'usure des couteaux et la force motrice nécessaire pour actionner la machine seront plus grandes et par suite le prix de revient plus fort.

Le rendement du bois en essence varie assez sensiblement avec différents facteurs :

1° L'état de l'arbre lorsqu'il a été abattu ; s'il était malade le rendement est bien inférieur et la qualité de l'essence moins bonne ; le bois provenant d'une telle coupe se reconnaît à sa couleur plus pâle que celle du bois sain et tirant plutôt sur le gris, de même l'odeur est bien moins pénétrante et rappelle un peu l'essence de térébenthine ;

2° L'âge de l'arbre ; l'expérience montre qu'un sujet de taille moyenne donne beaucoup plus d'essence qu'un arbre trop jeune ou trop vieux ;

3° Les différentes parties de l'arbre ; la partie supérieure du tronc et les grosses branches donnent des rendements supérieurs à ceux de la souche, des racines ou des menues branches ;

4° Dans un même morceau, la quantité d'essence varie en allant du cœur de l'arbre à l'écorce ; au cœur, le rendement est maximum pour devenir nul dans l'écorce, mais cette diminution ne suit pas une loi de décroissance mathématique et on pourrait diviser le bois en trois régions d'après son rendement en essence : le cœur, où la quantité d'essence est la plus grande ; l'aubier, où la quantité d'essence est moindre et l'écorce, où elle est nulle.

Pour extraire l'essence du bois de rose femelle, on commence par le réduire en poudre ou en morceaux aussi petits que possible à l'aide de machines broyeuses déchiqueteuses, ou bien à l'aide d'une machine formée d'un plateau vertical portant suivant les diamètres des couteaux mobiles ; l'ensemble tourne avec une très grande vitesse et coupe en petits morceaux très minces le bois qu'un ouvrier présente sur le passage des couteaux. Il est inutile de s'étendre sur le fonctionnement de ces appareils qui sont d'un emploi courant dans l'industrie.

Quel que soit l'apparcil employé, il importe beaucoup qu'il ne reste pas de morceaux trop gros, car il est aisé de comprendre qu'à la distillation ces morceaux cèderont difficilement l'essence enfermée à l'intérieur du bois. Le rendement en sera abaissé, ou si l'on veut obtenir toute l'essence, il faudra distiller plus longtemps, ce qui entraîne une perte de vapeur et par suite une augmentation du prix de revient.

La sciure de bois de rose femelle a une odeur piquante et très prononcée. A cet état, le bois laisse échapper une partie de son parfum, aussi faut-il le distiller aussitôt qu'il a été travaillé on bien le mettre dans des sacs ou dans un endroit complètement clos, sans quoi on s'expose à une diminution de rendement et à produire une essence de qualité inférieure.

La distillation s'opère dans des alambics ordinaires par entraînement à la vapeur d'eau. Ce bois présente cet avantage qu'il laisse sortir son essence très rapidement, ce qui permet d'augmenter la charge des alambics, par suite la production, sans immobiliser un grand nombre d'appareils. La quantité de vapeur à employer est minime, ce qui fait que les frais de distillation sont peu élevés.

Le bois résidu de la distillation peut servir à divers usages. Une fois sorti de l'alambic, on lui laisse perdre une partie de l'eau qu'il a absorbée, en l'exposant simplement à l'air; vu son état de division, la dessication se fait rapidement, on peut alors s'en servir comme combustible dans les chaudières, ou bien l'utiliser comme emballage.

Les rendements du bois de rose femelle en essence sont très variables suivant les lots de bois ; le rendement minimum ne descend presque jamais au-dessous de 1 kilogramme d'essence par 100 kilogrammes de bois, le rendement moyen est de 1^k,400 à 1^k,500 et le rendement maximum peut atteindre 1^k,550 à 1^k,600; mais ceci arrive très rarement et il faut que tout le lot de bois soit de premier choix et ne renferme aucun morceau de qualité inférieure.

L'essence, au sortir de l'alambic, est légèrement colorée en jaune, mais après rectification elle est complètement incolore et très limpide. Elle rappelle en tous points l'odeur du bois dont elle est extraite, odeur qui est très suave et très douce avec une petite pointe de piquant tout à fait caractéristique. Elle est principalement très persistante, qualité recherchée dans les produits destinés à la parfumerie.

Ayant distillé une quantité considérable de bois de rose femelle, nous avons prélevé trois échantillons moyens provenant de la distillation de trois lots différents de bois. Voici quels sont les nombres que l'analyse nous a donnés pour chacun d'eux :

	I	II	III
Densité à 14°,5	0.875	0,8735	0,8727
Pouvoir rotatoire à 13° (l = 100mm)...	15°90′	15°20′	15°20′

Tous ces résultats sont très voisins les uns des autres et nous avons continué nos déterminations sur l'échantillon II seulement qui présente une moyenne à peu près exacte des deux autres.

La densité varie avec la température comme l'indique le tableau suivant :

Température en degrés centigrades	Densité	Différence entre deux densités consécutives
0°	0,8844	
14°,5	0,8735	0,0109
18°	0,8707	0,0028
25°	0,8644	0,0063
30°	0,8607	0,0027

Le coefficient de rectification de la densité sera donc :

Entre 0° et 14°,5 de $\frac{0,0109}{14,5} = 0,00075$ par degré.

— 14°,5 18° $\frac{0,0028}{5,3} = 0,0008$ —

— 18° 25° $\frac{0,0063}{7} = 0,0009$ —

— 25° 30° $\frac{0,0037}{5} = 0,00074$ —

La dilatation de cette essence ne se fait donc pas régulièrement, elle va en augmentant de 0° à 25° pour diminuer de 25 à 30°; dans les calculs ordinaires on pourra prendre pour nombre moyen 0,008 par degré centigrade.

Quant au pouvoir rotatoire, nous avons obtenu :

Température	Pouvoir rotatoire l = 100mm	Différence entre deux pouvoirs rotatoires consécutifs
15°	15°20′	0°38′
19°,5	14°42′	

ce qui donne comme coefficient de rectification moyen par degré centigrade et pour une longueur de 100mm :

$$\frac{0°38'}{6°,5} = 5'84''.$$

Tous les échantillons d'essence de bois de rose femelle étaient franchement solubles dans deux volumes et plus d'alcool à 70°.

200cc d'essence ont été fractionnés à la pression ordinaire. Le thermomètre reste quelque temps à 100° et il passe 1cc d'eau, bien que l'essence ait été auparavant séchée sur du sulfate de soude; nous n'avons pas employé le chlorure de calcium afin de ne pas introduire de cause d'erreur si l'essence contenait du géraniol. Une fois l'eau d'interposition distillée, le thermomètre monte rapidement à 194° et s'y maintient très longtemps. Entre 194° et 195°, il passe 76cc de liquide de densité 0.8625 à 20° et de pouvoir rotatoire 15°48′; entre 195° et 196°, 78cc de densité 0,8638 à 20° et de pouvoir rotatoire 16°2′ ; entre 196° et 200°, 32cc de densité 0,866 à 20° et pouvoir rotatoire 14°32′; entre 200° et 205°, 8cc de pouvoir rotatoire 11°50′ : le résidu était de 5cc. Si nous ramenons ces données à 100 et que nous les classions dans un tableau, nous aurons :

Température de distillation	Quantité % distillée	Densité à 20°	Pouvoir rotatoire à 20° l = 100mm
100°	0,50	Eau	
194-195°	38,00	0,8625	15°48′
195-196°	39,00	0,8638	16°20′
196-200°	16,00	0,8660	14°32′
200-205°	4,00	—	11°50′
Résidu	2,50	—	—

Cette essence est donc composée en majeure partie d'un corps bouillant entre 194° et 200°, d'une densité

moyenne de 0,864 à 20°, et d'un pouvoir rotatoire moyen de — 15°. Ces propriétés physiques correspondent entièrement au linalol gauche, mais nous avons complété l'identification par quelques réactions chimiques :

1° Ce corps en solution acétique a absorbé en se refroidissant quatre atomes de brome; le produit de la réaction précipité par l'eau, lavé et abandonné dans le vide sec, n'a pas donné de corps cristallisé, mais un produit fortement sirupeux ;

2° Une certaine quantité a été laissée plusieurs heures en contact avec deux fois et demi son poids d'acide acétique cristallisable et un peu d'acide sulfurique concentré; le produit de la réaction précipité par l'eau et lavé présentait un pouvoir rotatoire dextrogyre et dans le vide sous une pression de 12^{mm}, une assez grande partie distille vers 108 à 109°; l'acétate de linalyle bout à 105°-106° sous 11^{mm}.

Le constituant principal de l'essence de bois de rose femelle est donc le linalol gauche.

La partie des 200^{cc} ayant passé à la distillation en premier, c'est-à-dire entre 194° et 195°, est de nouveau fractionnée dans une colonne à trois boules ; le thermomètre atteint aussitôt 192° et monte rapidement à 194° pour y rester presque stationnaire ; cette essence ne renferme donc pas de méthylhepthénone, cette dernière bouillant à 171°. ou bien la méthylhepténone ne s'y trouve qu'à l'état de trace. Pour être bien certain de la présence ou de l'absence de la méthylepthénone, nous avons fait rectifier à la vapeur d'eau 10 k^{gr} d'essence de bois de rose femelle et nous avons recueilli les 300 premiers grammes de cette rectification ; sur ces 300 gr., 200 cc. ont été séchés avec du chlorure de calcium fondu et fractionnés dans une colonne à trois boules. Après le départ d'un peu d'eau que le chlorure de calcium n'avait pas enlevée, le thermomètre monte rapidement sans interruption jusqu'à 192° où il reste stationnaire ; on peut donc affirmer que l'essence de bois de rose femelle est exempte de méthylepthénone et de produits bouillant avant 192°.

Afin de rechercher si cette essence renfermait des produits saponifiables, une certaine quantité en fut chauffée avec une solution alcoolique de potasse demi-normale au bain-marie pendant une demi-heure en employant un réfrigérant à reflux ; auparavant l'essence avait été reconnue absolument neutre. Voici les résultats des expériences :

	I	II	Moyenne
Quantité d'essence saponifiée.........	2 gr 800	6 gr 600	
Potasse demi-normale employée......	5 cc	5 cc	
— — absorbée......	0 15	0 3	
Indice de saponification...............	1,5	1,27	1,485
Acétate de linalyle %..................	0,525	0,4445	0,4845

Ces nombres étant très faibles, l'essai de saponification fut refait sur le résidu de la distillation fractionnée des 200 cc. d'essence ; le résidu total pesait 4 gr., 450 et donna comme indice de saponification :

	I	II	Moyenne
Poids du résidu saponifié.............	2 gr 000	2 gr 400	
Potasse demi-normale employée......	10 cc	10 cc	
— — absorbée.......	3	4	
Indice de saponification...............	41	46	43,8
Acétate de linalyle %..................	14,35	16,31	15,23

D'après ces résultats, la quantité d'éthers contenue dans les 4 gr., 450 du résidu était donc de :

$$\frac{15,33 \times 4,450}{100} = 0 \text{ gr } 6821$$

or ce résidu correspond à 200 cc. d'essence, ou en poids à :

$$0,8735 \times 200 = 174 \text{ gr } 70$$

ce qui donne une quantité d'éthers de :

$$\frac{0,682}{174,7} \times 100 = 0,390 \text{ \% de l'essence primitive,}$$

nombre un peu inférieur à celui trouvé par saponification directe, car, pendant la distillation, une partie des éthers a pu être entraînée, et une autre décomposée par surchauffe dans le ballon.

Dans la rectification des 10 grammes d'essence de bois de rose femelle, les 600 gr. qui sont passés en dernier ont été mis de côté ; 200 cc., après avoir été séchés au sulfate de soude. furent fractionnés dans une colonne à trois boules ; la presque totalité passa entre 194° et

200° et il ne resta dans le ballon que 15 gr. n'ayant pas distillé au-dessous de 200°. Sur ces 15 gr. la saponification donna :

	I	II	Moyenne
Quantité de résidu saponifié.........	2 gr 200	2 gr 490	
Potasse demi-normale employée.....	5 cc	5 cc	
— — absorbée......	1 3	1 5	
Indice de saponification	16,56	17	16,78
Acétate de linalyle %.................	5,80	5,95	5,875

Si l'on rapporte par le calcul ces nombres à l'essence primitive, on voit que la quantité d'éthers serait beaucoup plus faible que celle trouvée précédemment ; ceci tient à ce que le fractionnement par la vapeur d'eau n'est pas très rigoureux et qu'une partie des éthers a pu être saponifiée par la vapeur d'eau.

Les 15 gr. de résidu, réduits à 10 gr., 500 par les essais de saponification, furent fractionnés dans un petit ballon ; 2 gr., 300 passèrent avant 200° ; 5 gr., 800 distillèrent entre 200° et 210° et il y eut 2 gr., 400 de résidu. Ces points d'ébullition nous montrent l'absence de géraniol et de produits bouillant au-dessus de 210°.

La quantité de corps saponifiables étant trop faible, il a été impossible de déterminer quel était l'alcool ou l'acide formant le composé éthéré de cette essence.

En résumé, l'essence de bois de rose femelle présente les propriétés suivantes :

Densité : de 0,875 à 0,8727 à 14°5.
Pouvoir rotatoire : de — 15°50′ à — 15°21′ à 13°.
Solubilité : soluble dans 2 volumes d'alcool à 70°.
Indice de saponification : 1,385.
Point d'ébullition : distille entre 192° et 210°.

Quant à sa composition, cette essence est formée presque entièrement de linalol gauche et d'une petite quantité de produits saponifiables.

L'essence de bois de rose femelle a trouvé un important débouché dans la parfumerie : on l'emploie avec succès dans la composition de différents bouquets et dans la savonnerie ; pour ce dernier usage sa constitution neutre fait que son odeur n'est aucunement altérée et reste à la fois douce et persistante.

SUR

LES ESSENCES DE VÉTIVER

L'essence de vétiver ou d'iwarancusa ou de kuskus est fournie par les racines d'une graminée, l'*Andropogon Muricatus*, Retz. Ces racines sont formées de grands filaments très minces rappelant assez le chiendent de nos contrées et c'est probablement cette ressemblance qui les a fait dénommer chiendent des Indes. La plante elle-même est vivace ; elle possède des feuilles étroites, longues de 0m50 à 1 mètre, sans aucune odeur ; les fleurs sont nombreuses, petites et épineuses. Dans l'Inde, où cette plante croît, surtout à Madras, on se sert de vétiver pour tresser des paillassons que l'on suspend aux colonnades des maisons; on les arrose constamment, de sorte que l'air, en passant au travers, se charge de l'odeur de la plante et entretient une fraîcheur parfumée. L'essence fabriquée dans l'Inde est très peu exportée, car, pour faciliter le départ de l'essence, les indigènes distillent avec du bois de santal; mais les racines sont expédiées très couramment.

Le lieu de production d'essence le plus important est la Réunion qui nous envoie l'essence brute ; elle est souillée de quelques impuretés et d'un peu d'eau et il suffit d'une simple filtration sur papier pour l'obtenir belle et limpide.

Habituellement, on compte pour le rendement des racines sèches de vétiver sur 0,1 à 0,8 % d'essence ; comme on le voit ces rendements sont très variables. Nos propres expériences nous ont montré que ce sont des nombres que l'on rencontre très souvent, mais nous avons eu plusieurs fois, il est vrai que c'était toujours de la même provenance, des racines qui nous ont donné 3 %

d'essence. On ne peut guère dire à l'avance si une racine aura un bon ou un mauvais rendement ; cette matière est des plus trompeuses ; cependant si elle présente une forte odeur et que les filaments soient gros, on pourra être presque certain que le rendement sera bon ; si, au contraire les filaments sont petits et que l'odeur de la racine soit faible et se rapproche de celle de la poussière, le rendement sera probablement très mauvais.

Pour obtenir l'essence des racines, on distille dans des alambics ordinaires en cohobant l'eau. En règle générale, d'ailleurs, on emploie la cohobation toutes les fois que les eaux ayant servi à la distillation ne sont pas un produit marchand, telles que les eaux de fleurs d'oranger, de roses, de laurier-cerise, etc.

La cohobation se fait de deux façons suivant que l'on a affaire à des essences légères ou à des essences lourdes (1).

Si l'on distille des essences légères, c'est-à-dire dont la densité ne dépasse pas 0,925 à 0,930, l'essence se sépare assez facilement de l'eau et celle-ci ne retient de principe odorant que ce qu'elle en dissout ; le départ de ces essences se fait rapidement et la quantité d'eau à distiller est assez faible. Afin de ne pas perdre l'essence retenue en solution dans l'eau, on emploie l'eau distillée à l'extraction d'une nouvelle quantité de matières premières.

Si l'on a affaire à des essences lourdes, c'est-à-dire de densité supérieure à 0,930, comme le santal, le patchouli, le vétiver, les clous de girofles, etc., l'entraînement par la vapeur d'eau se fait assez difficilement et pour arriver à une extraction complète, il faudrait employer une quantite d'eau très grande par rapport au produit retiré ; mais ces essences et l'eau, par suite de leur densité assez voisine l'une de l'autre, forment une sorte d'émulsion d'où l'huile essentielle se sépare avec difficulté et l'eau distillée, au sortir de l'essencier, présente encore un aspect laiteux dû à des petites particules très fines d'essence qu'elle tient

(1) Nous employons les expressions d'essences légères et d'essences lourdes prises dans un sens un peu différent de celui qu'on leur accorde ordinairement, les essences légeres étant celles dont la densité est inférieure à 1 et les essences lourdes celles dont la densité est supérieure à 1.

en suspension ; on aurait donc une grande perte de produit et c'est pour l'éviter que l'on emploie la cohobation ; mais dans ce cas, on emploie une cohobation continue : au fur et à mesure que l'eau distille, elle est aussitôt introduite dans l'alambic, de cette façon on réduit à son minimum l'eau nécessaire à la distillation, et c'est pour ainsi dire toujours la même eau qui distille.

On voit que la différence qui existe entre ces deux genres de cohobation consiste en ce que pour les essences légères, on charge un alambic avec une certaine quantité de matières premières et d'eau, on distille jusqu'à extraction complète de l'essence et l'eau qui distille est introduite dans l'alambic avec une nouvelle charge de matières fraîches, tandis que pour les essences lourdes aussitôt que l'eau est distillée, elle est remise en contact de la matière première aromatique : ceci permet en dehors des avantages déjà cités, d'augmenter la charge d'un alambic et par suite de le charger moins souvent, ce qui donne une légère économie, les dépenses de vapeur pour la mise en marche étant moins fréquentes. On pourrait donc appeler la cohobation pour les essences légères, cohobation intermittente et celle pour les essences lourdes cohobation continue.

La cohobation repose aussi sur le fait suivant : si l'on prend une eau provenant de la distillation d'une essence quelle qu'elle soit et qu'on la distille à nouveau, l'essence qu'elle retenait en solution ou simplement en suspension est entraînée presque totalement avec les premières partie de l'eau qui distille ; cette remarque pourrait servir à déterminer *grosso modo* la valeur des eaux distillées aromatiques d'après la quantité d'essence qu'elles retiennent en solution et qui varie avec leur degré de concentration.

L'essence de vétiver que l'on retire des racines sèches et celle qui nous vient de La Réunion présentent quelques différences. Nous allons examiner tout d'abord une essence que nous avons obtenue de notre propre distillation et une essence venant directement de La Réunion, puis nous comparerons les résultats obtenus.

Essence de Vétiver de notre distillation

Cette essence provient de la distillation de plusieurs lots de racines dont les rendements ont varié de 0,1 à 3 %. Elle présente une couleur vert brun foncé, sa viscosité est très grande; pendant la distillation des racines, il ne s'est pas produit de parties plus légères que l'eau.

Sa densité à 16° est 1,0115 et à 20° de 1,0091; le coefficient de rectification entre ces deux températures est donc de :

$$\frac{1,0115 - 1,0091}{4} = 0,0006 \text{ par degré centigrade.}$$

Cette essence ayant une coloration trop prononcée pour qu'on pût prendre son pouvoir rotatoire directement, 2 cc. ont été dilués jusqu'à 10 cc. avec de l'alcool fort et le pouvoir rotatoire de cette solution a été de :

Température	P.R de la solution au 1/5^e	Différence	P.R. calculé pour l'essence
à 15	+ 7°2′	»	+ 34°40′
à 20°	+ 6°56′	6′	+ 35°10′

Le coefficient de rectification pour une semblable solution sera donc de 1′,2 par degré centigrade.

Comme solubilité nous avons trouvé que 1 cc. d'essence se dissout très franchement dans 1 cc. et demi d'alcool à 80°.

Une remarque importante , c'est que cette essence possède une acidité assez grande : un papier de tournesol plongé dans une solution alcoolique vire rapidement au rouge ; pour doser l'acidité, 5 gr. dissous dans l'alcool ont été neutralisés en présence de phénol phtaléine par une solution alcoolique de KOH 1/2 N ; on pourra objecter qu'en dehors de l'acide, la potasse peut saponifier les éthers qui se trouvent dans l'essence, mais ce titrage se fait très vite et s'il y a saponification, elle doit être négligeable, car la solution d'essence une fois virée au violet reste plusieurs heures sans se décolorer : deux résultats obtenus, l'un en titrant en une minute et l'autre

en opérant en dix minutes environ, ont permis d'établir le tableau suivant :

	I	II	Moyenne
Quantité d'essence employée.........	5^{gr}	5^{gr}	»
KOH ½ N pour amener le virage au violet..............................	$5^{cc}75$	$5^{cc}85$	5,8
Indice d'acide en mgr. de KOH par gr. d'essence......................	32,20	32,76	32,48
Temps mis pour amener le virage au violet..............................	1 min.	10 min.	»

L'acidité connue, l'indice de saponification total fut déterminé par action de la KOH alcoolique 1/2 N sur une quantité connue d'essence. Les nombres trouvés sont :

	I	II	Moyenne
Poids de l'essence saponifiée........	$2^{gr}210$	$1^{gr}881$	»
KOH ½ N...........................	10^{cc}	$10^{cc}9$	»
KOH ½ N absorbée..................	3,6	2,9	3,25
Indice de saponification.............	45,61	43,19	44,40

Avec la solution alcoolique de KOH l'essence vire aussitôt au rouge très légèrement orangé. Une fois la saponification au bain-marie opérée, sa teinte est devenue presque noire et, en étendant d'eau, elle conserve encore une coloration rouge qui ne fait que foncer par la phtaléine du phénol et le titrage de la KOH non employée devient plus difficile, car le moment où la neutralisation a lieu est assez délicat à saisir.

Si, de l'indice de saponification total. nous retranchons l'indice d'acide, nous aurons l'indice de saponification vrai correspondant aux éthers seuls contenus dans l'essence ; dans ce cas, l'indice sera :

$$44 - 40 - 32.48 = 11.92.$$

Il était intéressant de rechercher quel est l'acide libre qui est contenu dans cette essence ; à cet effet 70 gr. dissous dans l'alcool furent introduits dans un entonnoir à décanter, neutralisés par une solution de KOH et le tout fut précipité aussitôt par un grand excès d'eau, deux litres environ. Après plusieurs jours de repos, l'essence s'était réunie à la partie inférieure de l'enton-

noir, mais la solution aqueuse était encore très trouble. L'huile essentielle fut décantée et une filtration plusieurs fois répétée de la partie aqueuse n'amena que l'agglomération de quelques petites gouttelettes d'essence. La partie filtrée, laissée en repos quelques jours, fut alors décantée et agitée avec de l'éther de pétrole ; après séparation des deux liquides, la solution aqueuse était claire. Elle fut concentrée au bain-marie, afin d'enlever le grand excès d'eau que l'on avait été obligé d'introduire : le résidu de l'évaporation est légèrement brun et possède la consistance de la gélatine. Il se redissout très bien à nouveau dans l'eau.

La moitié des sels de KOH obtenus sont dissous dans l'alcool fort et traités par HCl jusqu'à mise en liberté complète des acides organiques; le tout est évaporé au bain-marie pour chasser HCl non combiné ; pendant la chauffe, la solution qui était brune devient verte pour virer encore au brun vers la fin de l'opération. Il reste dans la capsule un produit huileux mélangé de KCl. Le tout est traité par l'alcool qui dissout la partie acide et laisse le KCl ; la solution alcoolique filtrée est abandonnée dans un cristallisoir.

Par évaporation spontanée de l'alcool, il ne se dépose pas de produits cristallisés, mais une huile brune dont la consistance et la couleur rappellent un peu l'essence elle-même. Le dépôt sirupeux qui s'est formé est séparé de la partie liquide et celle-ci, laissée de nouveau au repos, n'abandonne encore aucun produit cristallisé ; jusqu'à disparition complète de tout l'alcool, il ne s'est formé que des dépôts visqueux qui présentent une réaction acide. Cet acide versé dans l'eau se précipite au fond du vase, sa densité est donc supérieure à 1 ; ces propriétés nous laissent donc prévoir que c'est un acide correspondant à un alcool sesquiterpénique.

La partie de l'essence débarrassée de l'acide libre fut saponifiée au bain-marie par une solution de potasse caustique. La solution aqueuse présente une couleur brune et après décantation, elle est filtrée ; son odeur rappelle très peu celle du vétiver ; les acides sont mis

en liberté par l'acide sulfurique, la couleur vire au jaune clair et la solution devient laiteuse en prenant une odeur de vétiver assez forte.

Cette solution est divisée en deux parties; de l'une les acides sont extraits par agitation avec de l'éther de pétrole; après l'avoir décantée et filtrée, on chasse l'éther par distillation. Le résidu est formé par un produit brun très peu abondant, visqueux, dont la densité est inférieure à 1. L'autre partie est introduite dans un ballon avec un peu d'eau et le tout est distillé; il passe ainsi en même temps que l'eau, deux produits huileux, l'un plus léger que l'eau et l'autre plus lourd; ces deux produits sont en très petites quantités et dans le ballon, il reste la majeure partie des acides qui se sont résinifiés. L'eau qui passe à la distillation possède une réaction très acide.

200 gr. d'essence ont été fractionnés sous une pression de 25 mm. La distillation commence à 146°. Voici quels sont les fractionnements :

(*a*) De 146 à 155°	15 gr 500
(*b*) De 155 à 170°	35 , 800
(*c*) De 170 à 185°	50 , 150
(*d*) De 185 à 205°	34 , 100
(*e*) De 205 à 210°	15 , 200
(*f*) Résidu	49 , 250
Total	200 , 000

Les premiers produits distillés sont d'un jaune très légèrement vert et la couleur fonce peu à peu à mesure que le point d'ébullition s'élève; la partie qui reste dans le ballon prend par refroidissement la consistance de la poix avec une couleur très brune. Pendant la distillation, il se dégage quelques gouttes d'eau dont la réaction est très acide.

On constate que la densité croît avec les points d'ébullition ainsi que le pouvoir rotatoire, qui de négatif devient très vite positif. Voici quels sont les résultats obtenus pour les diverses fractions :

Fraction	Densité	P.R. à 20°
(*a*)	D < 1	— 3°10′
(*b*)	à 21° 1,0055	+ 2°10′
(*c*)	à 20° 1,0055	+ 19°54′
(*d*)	à 21° 1,0201	+ 36°20′
(*e*)	»	+ 34°8′

Les nombres trouvés pour le pouvoir rotatoire ont été obtenus par mesure directe avec les produits non dilués.

Nous retrouvons encore pour la solubilité dans l'alcool à 80° les mêmes différences que pour la densité et le pouvoir rotatoire. Les portions *(a)* et *(b)* ne se dissolvent pas complètement, il reste environ le 1/3 qui se précipite au fond du tube ; la partie *(c)* se dissout dans 2 volumes d'alcool à 80° ; *(d)* dans 1 volume 1/2 et *(e)* dans 1 volume.

Pour l'indice de saponification et ce que nous avons appelé jusqu'ici l'indice d'acide, nous avons eu :

	Indice de saponification total.	Indice d'acide.	Indice de saponification vrai.
(a)	22.4	4.2	18.2
(b)	14.0	7.0	7.0
(c)	22.4	14.0	8.4
(d)	56.0	42.0	14.0
(e)	98.0	75.5	22.4

Il est à remarquer que ces diverses fractions présentent l'odeur du vétiver d'une façon plus ou moins prononcée, mais qu'après saponification à la KOH, cette odeur disparaît en grande partie : le parfum particulier à cette essence serait donc dû à un éther ou à un acide.

Les fractions *(a)*, *(b)*, *(c)* se foncent légèrement à froid par la KOH alcoolique, tandis que les fractions *(d)* et *(e)* donnent une coloration rouge foncé très prononcée.

Essence de Vétiver distillée à Bourbon

Après filtration cette essence présente une couleur jaune brun tirant un peu sur le vert ; sa viscosité est un peu moins grande que celle de l'essence distillée à Grasse. Son parfum est également plus faible. Sa densité à 20° est 0,986 et à 14° 0,9905 ; le coefficient de rectification entre ces deux températures est donc de

$$\frac{0,9905 - 0,986}{6} = 0,0006 \text{ par degré.}$$

Le pouvoir rotatoire n'a pu être aussi déterminé direc-

tement sur l'essence; 2 cc. ont été dilués à 10 cc. avec de l'alcool, les nombres ainsi trouvés ont été :

	P.R. de la solution au 1/5^{e}	Différence	P.R. calculé pour l'essence
à 20°..................	+ 5°36′	»	+ 28°
à 15°..................	+ 5°44′	8′	+ 28°40′

A cette dilution avec de l'alcool, le coefficient de rectification dû à la température est donc de 1′,6 par degré centigrade.

1 volume d'essence nécessite 1 cc. 1/2 d'alcool à 80° pour se dissoudre.

Le tournesol indique aussi une acidité franchement marquée.

Deux essais ont donné :

	I.	II.	Moyenne
Quantité d'essence employée........	5^{gr}	5^{gr}	»
KOH ½ N pour amener le virage au violet..............................	1^{cc}05	1^{cc}15	»
Indice d'acide en mgr. de KOH par gr. d'essence........................	5.88	6.44	6.16
Temps mis pour le virage au violet.	1^{min}5	10 min.	»

L'indice de saponification total déterminé avec une solution de KOH alcoolique 1/2 N a été :

	I.	II.	Moyenne.
Poids de l'essence employée	2^{gr}200	2^{gr}	»
KOH ½ N............................	10^{cc}	10^{cc}	»
KOH ½ N absorbée..................	1^{cc}45	1^{cc}3	»
Indice de saponification	18 36	18.2	18.28

Avec la KOH l'essence devient rouge orangé et après saponification elle est encore rouge, ce qui rend le titrage assez difficile.

Des deux indices précédents, on déduit l'indice de saponification vrai, dû aux éthers seuls, qui est dans ce cas de :

$$18,28 - 6,16 = 12,12.$$

200 gr. de cette essence ont été fractionnés sous 25 mm. de pression et ont donné les fractionnements suivants :

(1) De 144 à 154°..................................	30^{gr}100
(2) De 154 à 167°..................................	67 , 500
(3) De 167 à 177°..................................	60 , 600
(4) De 177 à 185°..................................	30 , 800
(5) Résidu..	11 , 000
	200 , 000

Tous ces produits sont légèrement jaunes et rappellent à un degré plus ou moins fort l'odeur du vétiver. Ils distillent entre des limites de température assez restreintes et les 3/4 du produit total passent dans un intervalle de 20°. Le résidu est très visqueux et formé en grande partie de résines.

La densité et le pouvoir rotatoire (pris sur l'essence même $l = 100$ mm.) croissent rapidement tous les deux ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Densité	P.R. à 21°
(1)........................	à 19° 0,9515	— 5°50′
(2)........................	à 19° 0,9683	+ 0°22′
(3)........................	à 21° 0,9992	+ 31°30′
(4)........................	à 22° 1,0091	+ 51°12′

Les parties (1) et (2) ne sont pas solubles dans l'alcool à 80°, les 2/3 seulement entrent en solution ; quant aux parties (3) et (4), elles se dissolvent chacune dans un volume d'alcool à 80°.

Pour chaque fraction, les indices d'acide et de saponification ont été :

	Indice de saponification total.	Indice d'acide.	Indice de saponification vrai.
(1)	16.8	2.8	14.0
(2)	5.4	1.6	3.8
(3)	14.0	4.2	9.8
(4)	75.2	9.8	15.4

Comparaison des résultats obtenus avec ces deux essences

Afin de faciliter la comparaison, nous réunissons dans un tableau les différents résultats obtenus pour chaque essence.

Tableau A

	Essence distillée à Grasse.	Essence Bourbon.
Densité	à 20° 1,0091	à 20° 0,986
Pouvoir rotatoire	à 20° + 35°10′	à 20° + 28°
Solubilité	1vol 5 d'alc à 80°	1vol 5 d'alc. à 80°
Indice de la saponification total.....	44.40	18.28
— — vrai......	11.92	12.12
— d'acide.............................	32.48	6.16

Tableau B

FRACTIONNEMENT	D.	P. R.	SOLUBILITÉ dans l'alcool à 80°	INDICE de saponification total	INDICE d'acide	INDICE de saponification vrai
(*a*) 146-155°. 15.50	< 1	à 20° — 3°10′	Ins.	22,4	4,2	18,2
(*b*) 155-170°. 35.80	à 21° 0,9735	+ 2°18′	Ins.	14,0	7,0	7,0
(*c*) 170-185°. 50.15	à 20° 1,0055	+ 19°54′	2 vol.	22,4	14,0	8,4
(*d*) 185-205°. 34.10	à 21° 1,0201	+ 36°20′	1 vol. ½	56,0	42,0	14,0
(*e*) 205-210°. 15.20	»	+ 34°8′	1 vol.	98,0	75,6	22,4
(*f*) Résidu. 49.25	»	»	»	»	»	»
(1) 144-154°. 30.10	à 19° 0,9515	à 21° — 5°50′	Ins.	16,8	2,8	14,0
(2) 154-167°. 67.50	0,9683	+ 0°22′	Ins.	5,4	1,6	3,8
(3) 167-177°. 60.60	à 21° 0,9992	+ 31°30′	1 vol.	14,0	4,2	9,8
(4) 177-185°. 30.80	à 22° 1,0001	+ 51°12′	1 vol.	25,2	9,8	15,4
(5) Résidu. 11.00	»	»	»	»	»	»

Si nous comparons les distillations fractionnées, nous pouvons dire que la distillation commence pour les deux essences à la même température, car, lorsqu'on travaille avec des produits à point d'ébullition relativement élevé et sous pression réduite, une différence de deux degrés peut être considérée comme nulle; mais ce qui est remarquable, c'est que nous ne retrouvons pas dans l'essence Bourbon les produits bouillant de 185 à 210°, ou tout au moins, s'il s'en trouve dans le résidu, ils sont en quantité tout à fait insignifiante.

Les densités correspondantes aux mêmes fractionnements sont très peu différentes: pour *(a)* elle est inférieure à 1 et plus petite que 0,9735, elle se rapproche donc de celle de (1) qui est 0,9515. Pour les autres, les différences ne dépassent pas 0,0052, 0,006 et 0,007, ce qui est très peu différent si l'on considère que les fractionnements ne sont pas rigoureusement les mêmes.

Quant au pouvoir rotatoire, les changements de signes sont semblables, mais les grandeurs sont différentes ; pour les deux essences, les produits provenant des premiers fractionnements ont bien une déviation négative devenant rapidement positive, mais pour l'essence Bourbon, les déviations croissent beaucoup plus vite.

La solubilité est la même pour les deux essences. Quant à l'indice de saponification total, on constate que dans les deux cas, il est assez fort dans l'essence de Grasse, tandis que dans l'essence Bourbon, la différence est peu sensible. Pour les indices d'acide, même remarque. Quant aux indices de saponification vrais, ils sont peu éloignés les uns des autres et on voit qu'en réalité dans ces trois indices, toutes les différences proviennent de l'acidité qui est très forte dans l'essence de Grasse comparée à celle de l'essence Bourbon.

Conclusion. — Si nous cherchons à conclure de ces résultats, il est évident que, rien que par l'examen du tableau A, ces deux essences présentent des propriétés très différentes ; en effet, la densité, le pouvoir rotatoire, l'indice de saponification total, l'indice d'acide présentent de grands écarts ; mais à côté de cela, la solubilité et l'indice de saponification vrai sont identiques.

D'autre part, l'examen du tableau B nous conduit à conclure à une identité à peu près complète, sauf pour les produits à point d'ébullition élevé, pour les pouvoirs rotatoires et les indices de saponification total et d'acide.

En somme, ces quelques observations nous permettraient de dire que ces deux essences doivent avoir les mêmes constituants, mais en quantités différentes. De plus, l'essence de vétiver doit subir une oxydation assez avancée dans la racine même pendant la dessication et cette oxydation doit donner naissance à des produits résineux à point d'ébullition élevé et que l'on retrouve dans l'essence distillée à Grasse. Ce qui tiendrait encore à appuyer cette hypothèse, c'est la présence de produits acides en quantité assez abondante que l'on ne retrouve qu'en petite quantité dans l'essence Bourbon provenant de la distillation des racines fraîches.

L'examen des indices de saponification vrais nous montre dans les deux essences deux similitudes : toutes deux laissent passer au début et en quantité à peu près identique, un composé éthéré ainsi que dans les dernières portions de la distillation. Chacun de ces éthers

doit correspondre à chacun des acides trouvés dans les produits de saponification de l'essence débarrassée de ses acides libres.

Dans les deux essences également les acides libres vont en croissant avec la température du fractionnement.

Il reste la différence marquée entre le pouvoir rotatoire des deux essences, mais, comme nous l'avons déjà vu, cette différence ne réside que dans la grandeur des nombres trouvés ; les signes sont en parfait accord et les différences ne deviennent par trop sensibles que pour les dernières portions distillées. Ces différences peuvent encore s'expliquer par la formation de produits d'oxydation dont le pouvoir rotatoire serait inférieur à celui des produits existant dans l'essence. L'indice d'acide très élevé de la dernière partie de la distillation de l'essence de Grasse, ainsi que son pouvoir rotatoire plus faible que celui de la partie précédente, tendraient donc à faire admettre la présence de produits acides à pouvoir rotatoire peu élevé.

Les différences de composition et de propriétés de ces deux essences peuvent provenir d'une mauvaise distillation de l'essence Bourbon ; comme ces essences sont très visqueuses, si la distallation n'est pas poussée à fond, il peut très facilement rester dans l'alambic les parties les plus lourdes ; dans tous les cas, les différences qui paraissent assez grandes par l'examen superficiel des propriétés des deux essences, deviennent moins marquées par une étude un peu plus avancée.



SUR

L'Essence de Verveine de Grasse

L'essence qui fait l'objet de cette étude a été obtenue par distillation des feuilles fraîches du *Verbena triphylla L.*, famille des Verbénacées, cultivé aux environs de Grasse. 180 kilogr. d'herbe ont fourni 130 gr. d'essence, ce qui donne un rendement de 0,72 %.

Après filtration, l'essence obtenue présentait les caractères suivants :

Densité à 13°	0gr,919
Pouvoir rotatoire	—16°20'
Ethers en acétate de linalyle,	11.20 %

Solubilité : insoluble dans l'alcool à 80° ; soluble dans un volume d'alcool à 90° ; par addition subséquente d'alcool, on n'obtient pas un trouble, mais la séparation de petites lamelles blanches, très brillantes.

Quand on effectue le dosage des éthers, la solution de potasse alcoolique provoque immédiatement une vive teinte rouge.

La coloration de l'essence au sortir de l'alambic est d'un beau jaune clair ; son odeur rappelle celle de l'essence de lemon-grass, mais avec moins de violence dans le parfum et une odeur citronnée moins prononcée. C'est une erreur de dire que son parfum se rapproche de celui de la citronelle ; il en est tout à fait différent et rend très bien l'odeur de la plante avant la distillation. Après saponification des éthers l'essence devient brun foncé, elle prend en outre une odeur camphrée très prononcée.

Par action du froid (mélange de glace et de sel), il se dépose une petite quantité de produits solides. L'essence, séparée de ce dépôt par filtration, devient soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°; c'est donc ce corps qui se précipite par action de l'alcool à 90° sur l'essence primitive. Pour les 130 gr. ainsi traités, après lavage à l'alcool et purification, on a obtenu 0gr, 300 de produit. Ce composé est blanc, son aspect cireux. Il est difficilement soluble dans l'alcool fort, cependant à l'ébullition il s'en dissout un peu, mais par refroidissement la presque totalité se précipite. Il ne présente pas de forme cristalline; sous le microscope on aperçoit de petites masses rondes. Il a été purifié par dissolution dans l'alcool bouillant : le froid le laisse déposer sous forme de petites lamelles que l'on sépare par filtration ; sur le filtre toutes ces particules s'agglomèrent et forment une pellicule unie, très brillante, comme des écailles d'ablette. Le point de fusion de ce corps est situé à 62°,5.

100 gr. d'essence de verveine ont été débarrassés des aldéhydes d'après les indications de *Tiemann*, par traitement au bisulfite de soude, bicarbonate de soude et agitation pendant 2 jours. La solution bisulfitique des aldéhydes est décantée et épuisée à l'éther ; la partie non entrée en combinaison est séparée, lavée et filtrée ; son poids est de 75 gr. La solution aqueuse, traitée par la soude, donne les aldéhydes dont le poids est de 20gr,800.

Nous ne nous occuperons ici que de la partie non aldéhydique, les aldéhydes ayant été étudiés par *Kerschbaum*. Les 75 gr. obtenus sont séchés au sulfate de soude et filtrés ; leurs propriétés sont les suivantes :

Densité à 15°	0°920
Pouvoir rotatoire	—22°

64 gr. sont fractionnés sous une pression de 14 mm. La distillation commence à 63°. De 63° à 70°, il passe 10gr,650 d'une densité de 0,856 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de — 39°30′; entre 70-85°, il passe

6gr,200 de densité 0,8581 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de — 54°28′ ; entre 85-100°, il ne distille que 2gr,300 possédant une densité de 0,8592 à 15° ; de 100°, le thermomètre monte rapidement à 120° et de 100 à 132°, on recueille 7gr,310 de densité 0,9088 à 15°, pouvoir rotatoire — 9°20′ ; la cinquième fraction de 132 à 140° donne 9gr,350, densité 0,9089 à 15°, pouvoir rotatoire — 10°16′; de 140 à 150°, 7gr,540, densité 0,922 à 15°, pouvoir rotatoire — 8° ; de 150 à 162°, 8gr, densité 0,9544 à 15°, pouvoir rotatoire — 0°14′. Ces résultats mis sous forme de tableau nous donnent :

	Température de distillation	Poids	Densité à 15°.	Pouvoir rotatoire
I	63- 70°	10gr650	0,856	— 39°30′
II	70- 85	6,200	0,8581	— 54°28′
III	85-100	2,380	0,8592	»
IV	100-132	7,310	0,9088	— 9°20′
V	132-140	9,350	0,9089	— 10°16′
VI	140-150	7,540	0,922	— 8°00′
VII	150-162	8,000	0,9544	— 0°14′
Résidu	»	11,870	»	»
Pertes	»	0,700	»	»
		64,000		

De l'examen des quatre premières fractions, on voit que le pouvoir rotatoire de — 39°30′ monte à — 54°28′ pour redescendre à — 9°20′; cette brusque variation nous indique donc au début au moins deux terpènes dont le plus important forme la fraction II. Les fractions IV et V ont la même densité et des pouvoirs rotatoires très peu différents, de plus on peut dire que le fractionnement s'est opéré de 120 à 140°, nous aurons donc dans ces groupes un composé important à rechercher ; enfin, la densité augmentant et le pouvoir rotatoire diminuant graduellement, la portion VII doit renfermer un corps à point d'ébullition élevé, de forte densité et à peu près inactif.

Pour un examen plus approfondi, les parties I, II, III sont réunies et 13gr,400 sont distillés à la pression ordinaire dans un appareil à distillation fractionnée. Le thermomètre monte aussitôt à 173°,5 et la portion la

plus importante passe entre 173°,5 et 176° ; les autres fractionnements sont très faibles. On a obtenu :

	Température de distillation	Poids	Densité à 22°.	Pouvoir rotatoire
I........................	173,5-175°	8gr800	0,851	— 58°30′
II........................	176,0-178	1,250	»	»
III........................	178,0-193	0,980	»	»
Résidu	»	1,870	»	»
Pertes.................	»	0,500	»	»
		13,400		

La fraction I est traitée en solution acétique par du brome en ayant soin de bien refroidir ; l'absorption se fait très rapidement au début, puis elle devient plus lente vers la fin. Plusieurs heures après la dernière addition de brome, il se forme au fond du récipient, un léger dépôt que l'on essore entre deux feuilles de papier ; on obtient de la sorte quelques petits fragments solides, mais dont le point de fusion n'est situé qu'à 96°,5. Cette différence avec le point de fusion du tétrabromure de limonène provient, sans nul doute, de ce que ce produit est resté souillé d'impuretés. Vu la faible quantité du dépôt, il ne fallait pas songer à une purification. Néanmoins, d'après ce qui précède, on peut affirmer presque sûrement que, parmi les terpènes de l'essence de verveine de Grasse, se trouve le limonène gauche.

Les fractions IV et V, qui ont des propriétés voisines, sont réunies et triturées avec du chlorure de calcium bien sec, puis le tout est abandonné plusieurs heures dans un exsiccateur refroidi. La bouillie formée s'est prise en masse, laquelle, après un broyage, est traitée par de l'éther de pétrole léger à plusieurs reprises, de façon à bien laver le corps formé. Après dessiccation celui-ci abandonne avec l'eau environ 3 gr. de liquide que l'on lave à plusieurs reprises à l'eau. Le composé obtenu présente bien l'odeur du géraniol ; oxydé par le mélange chromique, il donne un corps à odeur de citral. Un essai fait pour caractériser le citral par formation d'acide citrylnaphtocinchoninique a donné un précipité si faible qu'il a été impossible de prendre

le point de fusion ; mais la combinaison avec le chlorure de calcium et l'oxydation sont deux points qui peuvent caractériser le géraniol.

D'après les propriétés de la fraction VII, nous pouvons avoir affaire soit à un alcool sesquiterpénique, soit à un sesquiterpène ; mais après un essai d'acétylation resté infructueux, il n'y a que l'hypothèse de la présence d'un sesquiterpène qui soit valable. Le peu de matière en jeu ne nous a pas permis d'isoler ce sesquiterpène et d'en déterminer les principales propriétés.

En résumé ce travail nous apprend que l'essence de verveine de Grasse possède une faible proportion d'aldéhydes, 20,80 %. Elle est en outre caractérisée par la présence d'un stéaroptène fondant à 62°,5 se séparant facilement de l'essence par refroidissement. Sa solubilité est très faible puisque elle ne se dissout que dans l'alcool à 90° ; par contre, sa densité est très élevée grâce à la présence d'un sesquiterpène. En dehors du citral déjà reconnu, on peut admettre dans cette essence, comme principaux constituants : 1° le limonène gauche ; 2° le géraniol ; 3° un sesquiterpène.



LES DONNÉES ACTUELLES

SUR

L'ESSENCE DE PATCHOULI

I

Origine et Préparation

La véritable essence de patchouli est fournie par la distillation des feuilles et des sommités des tiges d'une plante de la famille des Labiées, voisine du genre " Menthe ", le " Pogostemon Patchouli " *(Pellet.)* On a donné comme étymologie du nom les mots " patch " qui désignerait la plante en langue hindoue, et " loaf " — en anglais — feuille. Cette essence, connue déjà depuis longtemps, provenait autrefois de Java, mais les exportations de ce pays ont cessé, et c'est surtout de Pénang, de la province de Wellesley et de Calcutta que sont expédiées en Europe les feuilles desséchées. Toutefois la qualité venant des Indes est moins bonne et donne un produit moins estimé.

Si l'on connaît avec certitude la plante principale qui fournit l'essence, il est beaucoup moins aisé de déterminer les végétaux inutiles que les Malais introduisent frauduleusement dans la récolte au moment de l'expédition ou de la vente sur place. Celle-ci nous arrive d'Extrême-Orient sous forme de ballots variant de 100 à 200 kilos, et contenant, en plus des plantes tassées, toutes sortes d'impuretés, qui rendent difficile l'évaluation exacte du produit acheté. Des échantillons pris au hasard, au milieu de balles, contenaient des graines, de la terre, du bois, de petits fragments de calcaire, des feuilles de toute autre plante sans valeur. A ces impu-

retés, vient se joindre l'humidité, variable suivant de nombreux facteurs, mais rarement inférieure à 15-20 %. Pour remédier à ces incertitudes et obtenir un poids plus constant, on expédie des balles de feuilles lavées. Mais ici se présente un nouvel inconvénient, car il est permis de se demander si, par une première macération ou par un simple lavage, on ne leur a pas enlevé une partie de leur valeur

L'examen des végétaux mêlés au patchouli est aussi, avons-nous dit, d'une très grande importance, car de nombreuses espèces concourent à former les ballots. Il faudra donc avoir recours aux caractères botaniques du " Pogostemon Patchouli " pour le différencier des plantes étrangères, qui sont surtout " l'Urena lobata " et la plante appelée par les indigènes " delum outan ", identique selon toute probabilité avec " l'Hyptis suaveolens." Tel qu'il est permis de le voir dans certains jardins d'étude ou sur le littoral méditerranéen, le patchouli possède une tige quadrangulaire et des feuilles opposées très légèrement pubescentes, munies de petites stipules. Mais c'est surtout sur les dentelures du limbe qu'on pourra se baser, celles du patchouli étant régulières et assez prononcées, tandis que les feuilles de " l'Urena lobata " sont nettement cordées à leur base et d'un contour polygonal, et celles de " l'Hyptis suaveolens " à peu près entières avec une dentelure très peu indiquée. Une macération de quelques minutes dans de l'eau tiède permet d'étendre à nouveau les feuilles sur une surface plane et de se rendre compte exactement de leur forme. L'introduction de ces plantes, qui possèdent, surtout le " delum outan ", une odeur forte et caractéristique, modifie sensiblement la qualité de l'essence obtenue.

Le patchouli est reproduit par marcottes, parce que les plantes cultivées ne donnent pas de fleurs. Ces récoltes, qui seraient très rémunératrices sans les maladies et la fluctuation incessante des prix, peuvent se faire trois fois par an. On cueille les sommités feuillées de la plante que l'on fait sécher rapidement sur des claies en bambou. L'odeur caractéristique de patchouli ne se développe

pas tout de suite, aussi est-il permis de la considérer comme le résultat de la fermentation qui se produit pendant que la plante est en tas. La plus grande partie de l'essence est extraite en Europe. Cependant, de petites quantités sont obtenues sur place par des Chinois et des Européens.

Le mode général de distillation consiste à entraîner l'essence à la vapeur d'eau, ce qui nécessite un temps assez long et des appareils perfectionnés si l'on veut atteindre des rendements de 3,5 à 4 %. Toutefois en employant le mode à vapeur directe, on obtient de plus grandes quantités qu'avec la vapeur indirecte, mais le produit est moins bon. Une augmentation de pression influe dans le même sens.

II

Propriétés physiques et Sophistications

D'une manière générale, les propriétés de l'essence de patchouli sont les suivantes :

Poids spécifique compris entre 0,970 et 995. pouvoir rotatoire pour un tube de 100^{mm} entre — 50° et — 68°. La variation de température influe suffisamment sur la densité pour nécessiter une correction qui est de 0,00067 à ajouter ou à retrancher par degré au-dessus ou au-dessous de 15°, température à laquelle sont rapportées d'habitude les densités. Ce chiffre déterminé de 0 à 30° étant sensiblement le même pour 1°, la courbe représentative est une droite. Par contre, dans les intervalles indiqués, la température n'exerce pas une action sensible sur le pouvoir rotatoire, surtout si on compare cette différence à celles que divers échantillons absolument purs présentent entre eux.

La couleur varie du brun verdâtre au brun rougeâtre, la saveur est amère, le liquide plus ou moins visqueux. L'odeur, très caractéristique, est une des plus puissantes, et elle couvre facilement toutes les autres. Parties égales d'alcool à 90° et d'essence donnent une

solution limpide qui se trouble parfois passagèrement par addition d'alcool.

Les propriétés physiques de l'essence de patchouli, qui varient suivant que l'essence a été distillée en Asie ou en Europe, c'est-à-dire à l'état frais ou à l'état sec, se modifient aussi par l'effet du temps. Dans le premier cas, comme nous n'avons qu'une certitude relative sur la pureté des produits venant de l'Orient, il est permis d'attribuer les différences à des sophistications, ce dont nous nous occuperons plus loin. Mais la seconde question offre un intérêt sur lequel on n'a pas assez insisté, car, ainsi que chacun le sait, une essence de patchouli qui a vieilli a, par ses nouvelles qualités, une valeur commerciale tout autre.

Pour mettre en évidence cette différence, nous avons examiné trois échantillons de patchouli de notre distillation, dont la pureté nous était ainsi garantie. L'un datait de l'année courante (1904), l'autre de six ans (1898), et le troisième de onze ans (1893). Leurs propriétés sont mises en parallèle dans le tableau suivant :

	1904	1898	1893
P.S. à 12°	0.9769	0.9848	0.9957
P.R. à 15°, tube de 100^{mm}	— 55°52′	— 63°24′	— 60°28′
Solubilité dans l'alcool à 80°	Insoluble	Insoluble	Sol. dans 30 vol.
à 85°	id.	Sol. dans 15 vol.	» 7 vol.
à 90°	Soluble dans 3/4 de vol. A 1 vol. 1/2 donne un trouble jusqu'à 3 vol. 1/2 puis une solution limpide définitive.	Sol. en toutes proportions.	Sol. en toutes proportions.
Couleur	Brun jaunâtre	Grenat foncé	Grenat clair à reflets ambrés.
Viscosité	Faible	Augmente	Augmente
Saveur	La saveur, d'amère et piquante, devient franchement amère.		
Odeur	L'odeur perd la pointe de moisissure et de brûlé donnée par la fermentation et la distillation pour devenir de plus en plus fixe et prendre plus de corps.		

On voit donc que l'ensemble des propriétés s'est modifié. Si la densité et le pouvoir rotatoire ne semblent pas atteints, il en est autrement de la solubilité et des caractères organoleptiques. La solubilité est surtout un facteur important : elle augmente au point qu'en vieillissant l'essence se dissout dans de grandes quantités d'alcool à 80°, ce qui en facilite beaucoup l'emploi dans les extraits. Quant à l'odeur, elle s'est si notablement affinée qu'elle semble toute différente. C'est à ces avantages que l'essence doit une plus-value du quart de son prix.

Nous avons cherché à déterminer aussi si l'essence s'était enrichie en éthers, c'est-à-dire si l'indice de saponification avait varié. Mais avant cela il convenait de savoir si elle contenait des acides libres, ce qui se détermine avec assez d'exactitude par un titrage alcalimétrique rapide à froid. Dans ces conditions la potasse n'a pas le temps de réagir sur les autres composants capables d'en absorber, tels que les éthers et les aldéhydes. Ce titrage m'a donné pour les trois échantillons des résultats négatifs ; partant, il n'y a guère à attendre d'éthérification postérieure, et, en effet, les trois essences, saponifiées pendant un quart d'heure à chaud, ont donné des résultats voisins, correspondant à une teneur en éthers à peu près nulle, et qui sont les suivants :

I. S. = 2,8 pour 1904, 5,6 pour 1898 et 4,1 pour 1893.

A cause de son odeur très prononcée et de son peu de solubilité dans l'alcool, les fraudes qui se pratiquent sur le patchouli sont fréquentes et faciles. Il est presque impossible en effet de les déterminer qualitativement et surtout quantitativement. On emploie pour ces sophistications des essences d'un fort pouvoir rotatoire gauche et d'une odeur faible, telle que le copahu, le cèdre, le cubèbe. Ces diverses essences dévient à gauche de — 20° à — 40° environ ; leur densité est plus faible que celle du patchouli, leur insolubilité analogue. Aussi les différences qu'elles déterminent sont d'un ordre trop faible pour en tirer des conclusions certaines.

Ainsi, ayant fait des mélanges à 5 %, 10 %, 15 %, 20 %

de deux essences pures de cubèbe et de patchouli dont les constantes étaient :

PATCHOULI

P.S. 12° = 0.9769 P.R. 100mm = — 55°52′ Sol. dans alc. 90° 3/4 vol.

CUBÈBE

P.S. 12° = 0.9325 P.R. 100mm = — 32°49′ Sol. dans alc. 90° 1 vol.

Les mélanges obtenus avaient les propriétés suivantes :

Mélange à	P.S. à 12°	P.R. pour 100mm	Sol. à 90°
5 %	0.9752	— 55°8′	3/4 vol.
10 %	0.9740	— 53°50′	id.
15 %	0.9726	— 52°20′	id.
20 %	0.9696	— 50°24′	id.

Ces constantes diffèrent si peu de celles d'essences pures qu'il est difficile. en dehors des sophistications grossières de se prononcer sur les autres. Le poids spécifique et le pouvoir rotatoire ne seront abaissés que pour des instructions considérables d'essences étrangères. C'est sans doute le cas des échantillons qui viennent directement de Singapour, dont les constantes varient, pour le poids spécifique, entre 0,950 et 0,960, pour le pouvoir rotatoire entre — 40° et — 50°.

Tout récemment *Simmons*, dans le N° 64 (1904) du *Chemist and Druggist*, signalait l'importance de la détermination de l'indice de saponification. Il a eu en effet entre les mains des essences dont l'indice atteignait 58 et où il a caractérisé la présence d'éthers d'acides gras ou de l'acide benzoïque. C'est le seul cas analogue qui se soit présenté, mais cette remarque du chimiste anglais m'amène à parler d'une fraude qui se pratique aussi au moyen de l'huile de ricin. dont la solubilité dans l'alcool permet l'addition dans les essences. L'analyste sera d'abord mis en éveil par une augmentation de l'indice de saponification ; celui de l'huile de ricin étant voisin de 180 ne pourra manquer d'élever celui du patchouli. Il faudra ensuite pour caractériser l'huile opérer une distillation et la rechercher dans le résidu par oxydation au moyen de l'acide azotique. Une fois la réaction terminée, on neutralise au carbonate de soude et on chauffe. Il se dégage alors, dans le cas du ricin, une odeur caractéristique d'œnanthol.

III

Constitution chimique

Jusqu'à ces derniers temps, on n'avait que peu de données sur les composants de l'essence de patchouli. On en avait isolé deux corps qui, par leur quantité, constituent la plus grande partie de cette essence, mais qui, par leur odeur, semblent n'exercer qu'une action insignifiante sur le parfum caractéristique de la plante. Ce sont l'alcool de patchouli et le cadinène

L'essence distille presque entièrement entre 258° et 276° sous la pression normale. La principale portion est formée par l'alcool de patchouli, qui se dépose aussi parfois dans l'essence par l'effet du temps. *Gal* lui assigna la formule $C^{15} H^{25} O$ et plus tard *Montgolfier* la formule admise aujourd'hui $C^{15} H^{26} O$. C'est un corps qui cristallise en prismes hexagonaux incolores, fusibles à 56°. Son pouvoir rotatoire à l'état de fusion est de — 118°. Son étude fut reprise par *Wallach* qui remplaça le nom de camphre de patchouli qu'on lui donnait, par celui d'alcool plus conforme à sa constitution. En effet, bien que les réactions auxquelles il se prête soient d'un examen difficile par l'instabilité des composés formés, on peut en conclure que c'est un alcool tertiaire sesquiterpénique. Les agents deshydratants les plus faibles lui enlèvent une molécule d'eau pour donner un sesquiterpène, le patchoulène, carbure à odeur de cèdre, bouillant à 254°-256°. Ses composés halogénés sont très instables et régénèrent aussitôt les agents qui les ont formés.

Dans la portion bouillant de 265° à 275°, *Gladstone* trouva un hydrocarbure qui donnait un dérivé solide avec l'acide chlorhydrique fondant à 117°-118°. Plus tard *Wallach* l'identifia avec le sesquiterpène isolé de l'huile de cade, le cadinène.

Enfin dans les portions les plus élevées, distille un

composé bleu analogue à celui de l'essence de camomille, et que l'on appela "azulène".

La question en était restée là, et comme les composés trouvés ne possèdent pas l'odeur de patchouli, elle méritait d'être reprise, Dernièrement, les chimistes du laboratoire *Schimmel* ont donné une étude plus approfondie de cette essence, étude dont je vais indiquer les résultats.

L'essence provenait de leur distillation et possédait comme constantes physiques :

P. S. = 0,9769 à 15°. P. R. = — 55°45′ pour 100mm.

I. S. = 4,2. Elle se dissolvait dans 1 vol. et plus d'alcool à 90° et ne donnait pas de résultats à la recherche de l'indice de méthyle par la méthode de *Zeisel*. Soumise à la distillation fractionnée, elle était constituée par 97 % de corps inodores, qui étaient l'alcool sesquiterpénique et le sesquiterpène. Il a donc fallu avoir recours à de grandes quantités d'essence pour poursuivre l'étude des autres constituants.

A cet effet de l'essence a été agitée avec de l'alcool pour en extraire les parties les plus solubles, et c'est le résidu de cette opération, une fois le solvant évaporé, qui a été soumis dans le vide à la distillation fractionnée. Dans les fractions bouillant entre 54° et 70°, 70° et 95°, sous 4mm, ces chimistes ont pu caractériser la benzaldéhyde par sa semicarbazone fusible à 214°. L'odeur spéciale de ce corps ne leur laissait du reste aucun doute.

Dans les fonctions bouillant entre 70° et 108°. et 108° à 125°, sous 4mm, se trouvait un phénol, qui, par son odeur, ses réactions colorées avec le perchlorure de fer et le point de fusion de son dérivé benzoylé, a été déterminé comme étant l'eugénol. Les fractions supérieures agitées avec du bisulfite de soude ont permis d'isoler l'aldéhyde cuminique, qui a été caractérisée par sa semicarbazone. En chauffant les fractions passées entre 54° et 95° au bain-marie avec de l'anhydride phtalique en solution benzénique, ils ont séparé quelques gouttes d'un alcool qu'ils n'ont pu déterminer, mais qui se distinguait par une odeur très agréable de rose. Ces

mêmes portions contenaient une cétone à odeur de cumin dont ils n'ont pu déterminer la nature.

Ils ont procédé ensuite à la recherche des composés basiques, qui se révélaient par leur odeur dans les parties qui distillaient de 250° à 270° sous la pression normale. Ces fractions furent traitées par de l'acide sulfurique dilué, la base mise en liberté par la soude et entraînée à la vapeur d'eau. Un examen plus approfondi leur permit de se rendre compte qu'ils étaient en présence de deux bases, de poids spécifiques différents, l'une étant plus lourde et l'autre plus légère que l'eau. Elles passaient à la distillation fractionnée l'une de 80° à 130°, l'autre de 135° à 140°. Leur dérivé chloroplatinique est pour la première très peu soluble dans l'alcool, alors que c'est l'inverse pour la seconde. Ces deux corps sont encore à l'étude.

Reprenant alors l'examen des composés connus de l'essence, les chimistes de *Schimmel* ont préparé l'alcool de patchouli à l'état de pureté, après distillation, par des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole. Après six opérations, il ne présentait plus l'odeur caractéristique de l'essence. Ils l'ont transformé alors en patchoulène par les moyens ordinaires de déshydratation, et les constantes qu'ils ont déterminées P. S. = 0,9334 et P. R. = — 36°52′ diffèrent de celles indiquées par *Wallach*. De même, contrairement à ce que dit *Wallach* sur le sesquiterpène bouillant entre 265° et 275°, il leur a été impossible d'en préparer un dérivé cristallisé qui permette de l'identifier avec le cadinène. Le poids spécifique variait de 0,9217 à 0,9379 et le pouvoir rotatoire de — 27°37′ à — 40°37′, alors que les constantes du cadinène données par *Wallach* sont : P. S. = 0,918 et P. R. = — 98°56′.

MM. von Soden et *Rojahn* fractionnèrent l'essence de patchouli en quatre parties dont les deux dernières ne furent pas étudiées parce qu'elles ne renfermaient que de l'alcool de patchouli, corps déjà connu. Cependant il leur a semblé que l'essence contient un second alcool sesquiterpénique liquide.

Les fractions 1 et 2 qui constituent les principes odorants et les sesquiterpènes, furent réunies et fractionnées dans le vide en suivant la marche de l'opération à l'aide du polarimètre, ce qui a permis de caractériser et de réunir les substances identiques. De cette manière, ces chimistes obtinrent deux nouvelles fractions :

Fraction A : P. S. à 15° 0,930-0,940 $[\alpha]_D = -50°$.

Fraction B : P. S. à 15° 0,930-0,940, renfermant des parties qui dévient faiblement à gauche où à droite.

Etude de la fraction A. — L'huile saponifiée à la potasse alcoolique, lavée, fractionnée dans le vide et étudiée au polarimètre, a donné un sesquiterpène incolore, fluide, à odeur faible de cèdre, ayant comme constantes : P. E. = 264°-265° sous 750^{mm}. P. S. = 0.9335 $[\alpha]_D^{20} = -58°\text{-}45'$. L'analyse élémentaire a indiqué $C^{15} H^{24}$. Ce corps s'additionne le brome et l'acide bromhydrique et donne un chlorhydrate liquide. Ce doit être un nouveau sesquiterpène dont les propriétés se rapprocheraient de celles du cédrène.

Etude de la fraction B.— Traitée comme la fraction A, la fraction B a donné un second sesquiterpène. Constantes : P. E. = 273°-274° sous 760^{mm}. P. S. = 0,930 à 15° $[\alpha]_D = + 0°45'$. Donne un chlorhydrate liquide.

Malgré ces intéressantes recherches qui font connaître de nouveaux constituants à l'essence de patchouli, on voit que bien des points demeurent obscurs. Cherchant à notre tour à élucider la question de la présence du cadinène, nous avons opéré sur un carbure obtenu par la distillation fractionnée d'une essence authentique. Desséché et rectifié plusieurs fois dans le vide, il bouillait à 135°-136° sous 15^{mm}, et conservait une teinte bleue prononcée. Une solution d'acide acétique glacial, saturée à basse température de gaz acide chlorhydrique, mélangée à une solution acétique du sesquiterpène, en vue d'obtenir le dichlorhydrate, n'a pas donné de cristaux. Pour préparer le nitrosate, nous avons suivi les indications de *Schreiner* et *Cremers* (Pharm. Arch. 2.273). A un mélange

de trois parties d'acide acétique glacial, une partie du sesquiterpène et une partie de nitrite d'éthyle refroidis fortement, on ajoute peu à peu un mélange formé de parties égales d'acides acétique et nitrique. On étend ensuite d'alcool dans lequel le nitrosate est très peu soluble. Cet essai ne nous a pas donné plus de résultats que le précédent.

IV.

Conclusion

Si l'on recherche maintenant quels sont les points saillants de cette courte monographie, on voit tout d'abord la difficulté qu'il y a dans le choix des matières premières et dans l'achat des essences distillées. D'une part l'état dans lequel les feuilles nous arrivent d'Orient, de l'autre la facilité de sophistication des essences rendent leur estimation délicate.

Le second point qui ressort est la différence, sensible surtout au point de vue de la finesse du parfum, qui existe entre les essences fraîchement distillées ou déjà anciennes. Aussi l'essai de la solubilité dans l'alcool, non seulement à 90°, mais à 85° et 80°, est-il de beaucoup le plus important.

Comme constitution chimique, on voit que l'essence contient 97 % répartis en deux corps qui ne présentent plus à l'état de pureté l'odeur caractéristique du patchouli. Au contraire des traces d'autres corps semblent suffire à constituer le parfum. Ceci ne saurait étonner et ce n'est pas le seul exemple d'un pareil fait. Même dans les essences où le constituant principal est odorant, nous voyons un autre composé modifier le parfum, bien qu'il soit en petite quantité : c'est à la méthylamylcétone que l'essence de girofles doit une odeur d'éthers de fruit, et l'anthranilate de méthyle intervient, malgré son faible pourcentage, comme un des facteurs les plus importants

du parfum du néroli et du jasmin. L'essence de bois de gaïac contient près de 90 % d'un alcool sesquiterpénique inodore à l'état de pureté, et l'essence concrète d'iris 85 % d'acide myristique à peu près sans odeur. Elle ne doit son parfum de violette qu'à la minime quantité d'irone, isomère de l'ionone, qu'elle contient. L'essence de patchouli serait dans ce cas.

Parmi les constituants isolés et étudiés dans le patchouli, on voit qu'on ne peut se prononcer qu'avec réserve sur leur identification. Le sesquiterpène observé est-il bien le cadinène, ou un nouveau carbure ? Le patchoulène, produit de deshydratation de l'alcool, préexiste-t-il dans l'essence ? Seules de nouvelles recherches peuvent répondre à ces questions, qui, par leur incertitude, montrent encore une fois le vaste champ ouvert aux études sur les huiles essentielles.

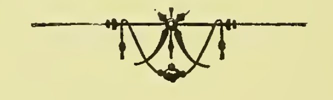


TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Etude comparée de différents procédés employés en parfumerie pour l'extraction du parfum des fleurs..	3
L'Essence de Lavande........................	23
L'Essence de Citron..........................	30
Citraptène ou Camphre de Citron...................	46
L'Etat actuel de nos connaissances sur les Essences d'Oranges et de Mandarines......................	50
L'Etat de nos connaissances sur l'Essence de Bergamote	61
Essences de Fleurs d'Oranger..................	73
Sur l'Essence de Fleurs d'Oranger Douces ou Néroli Portugal..	89
Sur la fabrication et les propriétés de l'Essence de Bois de Rose femelle..............................	92
Sur les Essences de Vétiver........................	101
Sur l'Essence de Verveine de Grasse................	114
Les données actuelles sur l'Essence de Patchouli....	119